

81

Ueber die

Diathermansie

verdünnter Salzlösungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Theodor Weil,

dipl. Elektro-Ingenieur

aus Frankfurt am Main.

Frankfurt a. M.

Buch- und Steindruckerei von F. Eichhorn.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. phil. et med. **L. Matthiessen.**

SEINEN LIEBEN ELTERN IN DANKBARKEIT
UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM VERFASSEN.

Von allen Erscheinungen im Gebiete der strahlenden Wärme ist diejenige der Diathermansie am häufigsten Gegenstand wissenschaftlicher Forschung gewesen. Abgesehen davon, dass die genauen Untersuchungen der Diathermansie ein Mittel an die Hand gaben, verschiedenartige Wärmequellen in Bezug auf die von ihnen ausgesandten Wärmestrahlen zu vergleichen, so waren sie auch desshalb von Interesse, weil man durch sie die thermische Färbung der verschiedenen Körper kennen lernte.

Ausgedehnte Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden angestellt von Knoblauch, Melloni, Masson und Jamin, A. Matthiessen, Magnus, K. Franz, Zantedeschi, Forbes, Volpicelli, Tyndall, Fusinieri u. A.; von neueren Forschern wäre zu nennen Baur, Langley und Schneebeli.

Von allen diesen Forschern ist Knoblauch derjenige gewesen, welcher sich um die Lehre von der strahlenden Wärme im allgemeinen und der Diathermansie im besonderen am meisten verdient gemacht hat. Seine hauptsächlichsten Untersuchungen im Gebiete der strahlenden Wärme sind „Ueber die Polarisation der Wärmestrahlen durch totale Reflexion“¹⁾, „Ueber das Verhalten der

¹⁾ Verhandlungen der kaiserlich Leopoldinisch - Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher. Halle, Bd. LV.

Metalle gegen die strahlende Wärme“¹⁾ und „Ueber die elliptische Polarisation der Wärmestrahlen bei der Reflexion von Metallen“²⁾).

Bei seinen Untersuchungen über Diathermansie beschäftigte er sich hauptsächlich mit dem Absorptionsvermögen des Steinsalzes. Er bestätigte in einer ausführlichen Arbeit³⁾ die bereits von Masson und Jamin konstatierte Thatsache, dass Steinsalz fast völlig diatherman sei. Er untersuchte den Durchgang der Wärme durch mattes, poliertes und berusstes Steinsalz, um den Einfluss festzustellen, den Verunreinigungen im Innern oder auf der Oberfläche auf die erhaltenen Resultate ausüben. Hierzu veranlasste ihn die von Melloni beobachtete Thatsache, dass berusstes Steinsalz Wärmestrahlen niedrigerer Temperatur reichlicheren Durchgang gestatte, als denen höherer Temperatur.

Seine Untersuchungen führten ihn zur Bestätigung des von ihm selbst schon früher aufgestellten wichtigen Satzes: „Das chemisch reine, klare Steinsalz lässt alle
 „Arten von Wärmestrahlen in gleichem Verhältnis
 „hindurchdringen; die Verschiedenheit der Strahlen
 „mag davon herrühren, dass dieselben

„a) von ungleichartigen Körpern diffus reflektiert
 oder

1) Ebendasselbst Bd. XXXIX.

2) Ebendasselbst Bd. I.

3) Pogg. Ann. 120, 1863.

„b) von verschiedenen diathermanen Körpern durchgelassen oder

„c) von ungleichartigen Wärmequellen ausgegangen sind“.

Wie gross die Unterschiede infolge ungleichartiger Wärmequellen werden können, erhellt aus der von Stefan¹⁾ aufgefundenen und von Schneebeli²⁾ auf ihre Richtigkeit geprüften Formel:

$$\frac{AT_1^4 - BT_0^4}{AT_2^4 - BT_0^4} = \frac{S_1}{S_2}$$

wobei:

A und B zwei Konstante, die abhängen: erstere von der Natur des strahlenden und letztere von der Natur des bestrahlten Körpers,

T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen der strahlenden Quelle,

T_0 die absolute Temperatur der bestrahlten Fläche.

S_1 und S_2 die bei den Temperaturen T_1 und T_2 ausgestrahlten Wärmemengen bezeichnen.

Der vorerwähnte Satz von Knoblauch, dass das chemisch reine, klare Steinsalz alle Arten von Wärmestrahlen in gleicher Weise durchdringen lässt, war vorher von Magnus³⁾ in Frage gestellt worden, und Knoblauch selbst hatte sogar in einer früheren Arbeit⁴⁾ diese Zweifel geteilt.

1) Wiener Berichte 1879, p. 391.

2) Pogg. Ann. 22, 1888, p. 433 ff.

3) Pogg. Ann. Bd. CXXXIV und CXXXIX.

4) Pogg. Ann. Bd. LXX, p. 337.

In einer neuern Arbeit über „Die Strahlung des Steinsalzes bei verschiedenen Temperaturen“ hat Baur¹⁾ die diesbezüglichen Behauptungen, welche Magnus aus seinen Versuchen schöpfte, experimentell bestätigt. Nach den Versuchen von Magnus und Baur hält nämlich Steinsalz diejenigen Strahlen ziemlich stark zurück, welche Steinsalz von 150—200° C aussendet, während es die Strahlen anderer verschiedenartiger Wärmequellen ziemlich gleichmässig hindurchlässt.

Die Versuche von Knoblauch²⁾ ergaben dagegen, dass die oben beschriebenen Wärmestrahlen genau ebenso vom Steinsalz durchgelassen werden, wie die von einer Argand'schen Lampe oder einem heissen Metalleylinder ausgehenden.

Die Resultate Knoblauchs haben viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als die von Magnus, denn es liegt wohl kaum ein Grund vor, weshalb das Steinsalz die Strahlen der verschiedenartigsten Wärmequellen gleichmässig durchlassen sollte und nur mit denen eine Ausnahme machte, welche Steinsalz von 150—200° C aussendet.

Ueber das Absorptionsvermögen farblos durchsichtiger Medien stellten Masson & Jamin³⁾ Untersuchungen an. Sie fanden bei diesen Untersuchungen, dass die Dicke der durchstrahlten Schicht innerhalb gewisser Grenzen

1) Wiedem. Ann. 1883, p. 17.

2) Pogg. Ann. Bd. XXXIX.

3) Comptes rendus T. XXXI.

ohne Einfluss auf die Diathermansie sei. Sie wandten zwei Absorptionskästen von 10 cm und von 50 cm lichter Weite an, welche mit Wasser und Lösung von NaCl nach einander gefüllt wurden und fanden, dass jedesmal das Verhältniss der auffallenden und durchgelassenen Wärmestrahlen dasselbe war.

Melloni¹⁾ stellte genauere Untersuchungen in Bezug auf die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Dicke der durchstrahlten Schicht an, wobei die Locatelli'sche Lampe als Wärmequelle diente. Er wandte vier verschieden dicke Glasplatten an und gelangte zu folgenden Resultaten:

Dicke der Platte	absorbierte Wärmestrahlen
2,068 mm	38,1 %
4,136 „	42,4 „
6,202 „	44,2 „
8,272 „	45,1 „

Diese beiden verschiedenen Resultate in Bezug auf die Abhängigkeit des Wärmeabsorptionsvermögens von der Dicke der durchstrahlten Schicht zeigen, dass die durchgelassene Wärmemenge bei Zunahme der Plattendicke anfangs sehr rasch, später aber bedeutend langsamer abnimmt.

Delaroche²⁾ zeigte, dass Wärme, welche bereits eine Glasplatte durchsetzt hatte, von einer zweiten und dritten kaum merklich geschwächt wurde.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. XXXV.

²⁾ Gilberts, Ann. Bd. XLVI.

Baur¹⁾ und Schneebeli, sowie Tyndall in seinen Untersuchungen über die Diathermansie der Gase bedienten sich in Bezug auf die Dicke der absorbierten Schicht der Formel:

$$J = J_0 e^{-kx} \text{ bzw. } k = \frac{\lg \frac{J_0}{J}}{x},$$

welche sich auch bei Schneebeli innerhalb der Grenzen seiner Versuche als richtig erwies.

Bei den von mir angestellten Versuchen mit Amylacetatlampe und Bolometer kamen gleichfalls vier verschiedene Glasplatten zur Anwendung. Es ergaben sich folgende Resultate:

Dicke der Platte	absorbierte Wärmestrahlen
1,8 mm	46 %
2,1 „	50 „
3,0 „	52 „
3,7 „	53 „

Hieraus folgt in gleicher Weise, dass, während bei dünnen Schichten die Absorption merklich mit der Dicke wächst, dieser Unterschied immer kleiner wird, je dicker die Schicht ist. Diese Erscheinung hat augenscheinlich ihren Grund darin, dass die grosse Menge der von allen Wärmequellen ausgehenden dunkeln Strahlen in den ersten Schichten zurückgehalten wird und die nicht

¹⁾ Wiedem. Ann. 19, 1883, p. 20.

absorbierten leuchtenden Strahlen von den weiteren Schichten ohne merkliche Schwächung hindurchgelassen werden.¹⁾

Die Differenz ist zwischen 1,8 mm und 2,1 mm, also bei 0,3 mm Unterschied 4 %, zwischen 2,1 mm und 3 mm, also bei 0,9 mm Unterschied, nur 2 % und zwischen 3 mm und 3,7 mm, also einer Differenz von 0,7 mm sogar nur 1 %.

Ferner zeigte sich bei drei Absorptionskästen von 7 mm, 10 mm und 30 mm lichter Weite nahezu gleiches Absorptionsvermögen und erst bei einem vierten mir noch zur Verfügung stehenden Absorptionskasten von 2 mm lichter Weite zeigte sich, dass von den auffallenden Strahlen bedeutend mehr durchgelassen wurden, als vorher.

Ausserdem ergab sich bei den von mir angestellten Untersuchungen die teilweise Bestätigung des von Masson und Jamin gefundenen, bereits erwähnten, Versuchesresultates mit den beiden Absorptionskästen von 10 cm und 50 cm lichter Weite. Ich untersuchte nämlich, unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln, in drei Absorptionskästen von verschiedener lichter Weite destillirtes Wasser, concentrirte 4, 3, 2 und 1 procentige Lösung von Chlor-natrium und fand jedesmal gleiche Wärmedurchlässigkeit.

¹⁾ Dies bestätigen auch Versuche von L. Matthiessen (1877) welcher fand, dass Glasplattensätze von 1 mm, 2 mm, 4 mm, 6 mm und 8 mm Dicke bei Bestrahlung durch einen Leslie'schen Würfel eine genau gleiche Wärmedurchlässigkeit zeigten.

Als ich nun Na Cl Lösungen von 0,75, 0,50, 0,25 und 0,13 % auf ihr Absorptionsvermögen untersuchte, ergaben sich ziemliche Abweichungen vom Absorptionsvermögen des destillirten Wassers.¹⁾

In vorliegender Arbeit habe ich nun versucht, Salzlösungen der verschiedensten Art und des verschiedensten Prozentgehaltes auf ihre Durchlässigkeit leuchtenden Wärmestrahlen gegenüber zu prüfen und den Grund dieses an sich so merkwürdigen Verhaltens festzustellen.

¹⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit fand ich in der „Encyklopädie der Naturwissenschaften“ 1895. Dritte Abteilung 26. Lieferung eine Abhandlung von R. Franz, entnommen aus Pogg. Ann. 94, p. 337, 1855, „Ueber die Diathermansie von Flüssigkeiten“. Derselbe untersuchte die Abhängigkeit der Diathermansie von der Farbe der Flüssigkeiten. Auch hier findet sich schon die merkwürdige Beobachtung, dass concentrirte Na Cl Lösung dasselbe Resultat gab wie Wasser, während andere Na Cl Lösung andere Resultate ergaben.

Erster Teil.

Entgegen den früheren Untersuchungen über Diathermansie von Knoblauch, Melloni u. A., bei welchen fast ausschliesslich der Thermomultiplikator zu Grunde lag, sind die vorliegenden Untersuchungen nach dem bolometrischen Prinzip ausgeführt.

Die Vorzüge der bolometrischen Messungen gegenüber denjenigen mit Hülfe des Thermomultiplikators sind bereits so vielfach erörtert, dass an dieser Stelle wohl nur auf die diesbezüglichen Untersuchungen hingewiesen werden braucht.

Eine ausführliche Beschreibung der Herstellung, Aichung und Handhabung eines Bolometers findet sich in einer Inaugural-Dissertation von Herrn Dr. W. Brüsch,¹⁾ I. Assistent am physikalischen Institut der Universität Rostock.

¹⁾ Ueber Temperaturmessungen nach bolom. Prinzip 1894.

Hier möge nur in aller Kürze eine Erwähnung des Grundprinzipes dieses Apparates Platz finden, der für die Untersuchungen im Gebiet der strahlenden Wärme eine so grosse Bedeutung gewonnen hat.

Das Bolometer besteht im Wesentlichen aus einer Wheatstone'schen Drahtkombination, bei der die Widerstände so abgeglichen sind, dass der Galvanometerzweig stromlos wird. Wenn nun durch Veränderung eines Zweiges in der Brücke das Gleichgewicht gestört wird, so fliesst in dem Galvanometerzweige ein Strom, dessen Intensität eine Funktion der Veränderung des in Frage stehenden Widerstandes ist. Eine solche Veränderung lässt sich nun erreichen durch Erwärmung des Widerstandes. Diese Veränderung vollzieht sich nach der Formel

$$w_t = w_0(1 + \alpha.t),$$

wobei w_t der Widerstand bei t^0 und w_0 der Widerstand bei einer beliebigen Anfangstemperatur sein kann. α ist der Temperaturcoefficient¹⁾ der betreffenden Metallsorte. Derselbe ist nach Arndtsen für Platin 0,0032724, für Eisen 0,004092. Brüsch fand für Kupfer 0,00319.

Ich selbst habe den Temperaturcoefficienten von Eisen mit 0,003926 ermittelt und zwar als Ergebnis folgender Versuchsreihe:

¹⁾ Auch „Widerstandscoefficient“ genannt.

Korrig. Temp.	w beobachtet	w berechnet	Δ Abweichung	Δ^2
7°	3,756	3,758	+ 0,002	0,000004
10,8°	3,807	4,813	+ 0,005	0,000025
13°	3,338	3,845	+ 0,007	0,000049
16,8°	3,898	3,900	+ 0,002	0,000004
20°	3,948	3,945	— 0,003	0,000009
23,8°	4,003	3,995	— 0,008	0,000064
26,4°	4,042	4,036	— 0,006	0,000036
30°	4,092	4,091	— 0,001	0,000001
34°	4,150	4,146	— 0,004	0,000016

Mittler Beobachtungsfehler:

$$\pm \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots}{n - m}} = \sqrt{\frac{0,000394}{9 - 2}} = \pm 0,00748$$

wenn n die Zahl der Versuche = 9, m die Zahl der Const. = 2 ist.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich: $w_0 = 3,658$, $\alpha = 0,003926$.

Die Empfindlichkeit des Bolometers hängt also lediglich von der Grösse des Temperaturcoefficienten ab.

Das Bolometer, welches meinen Versuchen zu Grunde lag, stammte aus der Fabrik von Schmidt & Haensch in Berlin. Es war dies der erste Versuch der fabrikmässigen Herstellung eines Bolometers. Derselbe verdankte seine Anregung Herrn Prof. Paalzow in Berlin.

Genannte Firma hatte nämlich ausser den von Herrn Prof. Paalzow bestellten Bolometern noch einige weitere fertiggestellt.

Was die Empfindlichkeit des Instrumentes betraf, so blieb dieselbe hinter der anderer von namhaften Physikern¹⁾ eigenhändig gefertigten Bolometer natürlich etwas zurück, doch erfolgte das Maximum des Ausschlages sofort und behielt immer den gleichen Wert bei, so dass das Instrument für die vorliegenden Untersuchungen vollkommen ausreichte.

Da bekanntlich bei der Wheatstone'schen Drahtkombination die Empfindlichkeit am grössten ist, wenn sämtliche Zweigwiderstände einander gleich sind, so handelte es sich zunächst um die Ermittlung der Zweigwiderstände behufs Wahl des Widerstandes der Galvanometerrollen.

Die Grösse derselben ergab sich als

$$R_1 = 0,079 \, \Omega$$

$$R_2 = 0,082 \, ,$$

$$R_3 = 0,082 \, ,$$

$$R_4 = 0,094 \, ,$$

Die Widerstände R_1 und R_2 bestanden aus Kupferdraht, der bestrahlte Widerstand R_3 war ein Gitter aus Stanniol, und der zu variirende Widerstand R_4 war aus Nickelin gefertigt.

¹⁾ Paschen, Baur, Paalzow, Langley, Schneebeil u. A.

Der Schleifkontakt wurde gebildet durch ein mit durchbohrtem Kork verschlossenes und mit Quecksilber gefülltes Glasgefäß; der gespannte Draht des Widerstandes R_1 führte durch das Glasgefäß mit Quecksilber hindurch, welches letzteres längs des Drahtes verschoben werden konnte. Es handelte sich nun darum, das Verhalten des Bolometers verschiedenen Wärmequellen gegenüber zu ermitteln, sowie diejenige rationelle Stromstärke ausfindig zu machen, bei welcher das Bolometer am besten arbeitete. Als Strommesser diente eine Tangentenbussole, deren Reduktionsfaktor mit Hilfe des Silbervoltameters als Mittel aus einer grösseren Anzahl von Versuchen mit $R = 0,062$ bestimmt wurde.

Nebenstehende graphische Darstellung giebt das Verhalten des Bolometers einer Stearinkerze und einer Amylacetatlampe gegenüber an, wobei die Kurve, welche der Stearinkerze entspricht, mit I und die Kurven, welche der Amylacetatlampe entsprechen, mit II und III bezeichnet sind. Hierbei sind die Zeiten in Sekunden auf der Abscissenaxe, die Ausschläge in mm auf der Ordinatenaxe aufgetragen.

Bei Bestrahlung des Widerstandes von einer in 22 cm Entfernung aufgestellten Stearinkerze ergaben sich folgende Ausschläge:

(Kurve I) Tafel I.

Ausschläge in mm:	Zeit in Sek.:
42	5
52	10
54	20
56	30
57	40
60	50
62	60

Eine in 18 cm Entfernung aufgestellte Amylacetatlampe ergab folgende Ausschläge:

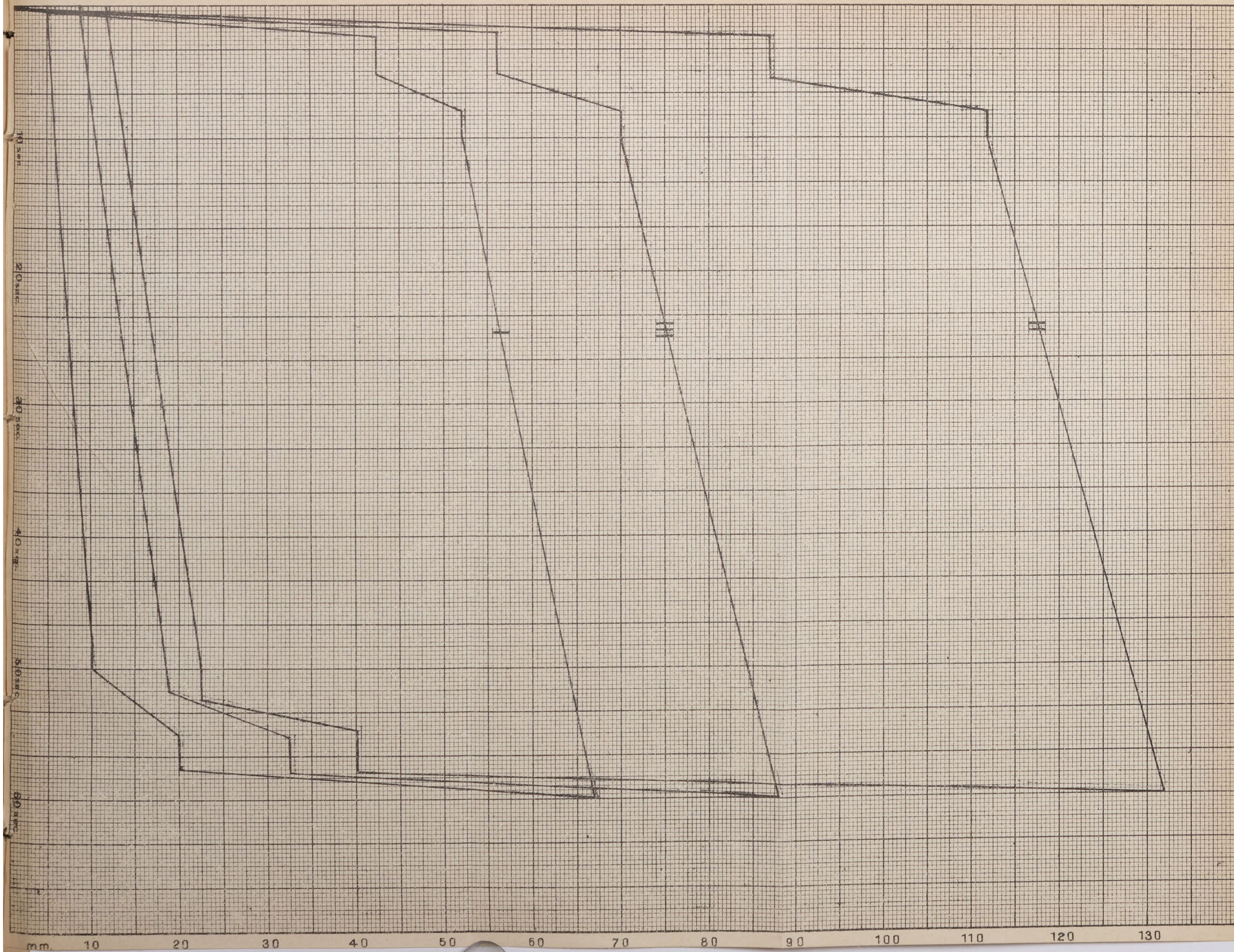
(Kurve II) Tafel I.

Ausschläge in mm:	Zeit in Sek:
92	5
102	10
115	20
118	30
124	40
128	50
132	60

Bei einer Entfernung der Amylacetatlampe von 22 cm verminderten sich die Ausschläge wie folgt:

(Kurve III) Tafel I.

Ausschläge in mm:	Zeit in Sek.:
56	5
70	10
75	20



Ausschläge in mm:	Zeit in Sek.:
77	30
81	40
85	50
88	60

Wir haben also in der Einwirkung des Bolometers auf die Galvanometernadel fünf Stadien zu unterscheiden: ein plötzlicher grosser Ausschlag, hierauf momentaner Stillstand, zusammen während 5 Sek., dann in weiteren 5 Sek. ein kleinerer Ausschlag und abermaliger Stillstand, dann eine stetige Bewegung der Galvanometernadel, entsprechend der dauernden Erwärmung der Bolometerwiderstände.

Ein eigentliches Maximum des Ausschlages bzw. eine Umkehr der Galvanometernadel aus freien Stücken erfolgte bei diesem Bolometer nicht.

Die Rückkehr der Galvanometernadel, welche nach Ablauf von 60 Sek. eingeleitet wurde, erfolgte in analoger Weise, und zwar waren die ersten beiden grossen Ausschläge denjenigen gleich, welche bei Hingang erfolgten, während die Anfangsstellung auf dem längeren Wege, welcher der Körperwärme des Bolometerwiderstandes entsprach, in viel späterer Zeit erreicht wurde.

Der Zeitpunkt, wo der erste Ausschlag in den zweiten überging, liess sich bei einiger Uebung ganz genau fixieren und war unter sonst gleichen Bedingungen stets derselbe, sodass es geraten schien, bei den weiteren

Untersuchungen diesen ersten Ausschlag zu Grunde zu legen.

Um nun die Stromstärke ausfindig zu machen, bei welcher das Bolometer die grösste Empfindlichkeit zeigte, wurde dasselbe mit einem Widerstandskasten und oben erwähnter Tangentenbussole hintereinandergeschaltet und der von zwei hintereinandergeschalteten Daniell'schen Ketten erzeugte Strom durch dasselbe hindurchgeschickt.

Als nun die Stromstärke von 0,2 bis 0,4 Ampère vergrössert wurde, zeigte sich zunächst eine beständige Zunahme des Galvanometerausschlages. Sobald jedoch die Stromstärke den Wert von 0,34 Ampère überschritten hatte, machte sich die dauernde Erwärmung der Bolometerwiderstände durch ein stetiges Wandern der Skala über das Gesichtsfeld hinweg bemerkbar.

Es wurden also infolge dessen bei den vorliegenden Untersuchungen zwei Daniell'sche Ketten als Stromquelle benutzt und die Stromstärke durch Einschalten von Widerständen beständig auf 0,34 Ampère normiert.

Der grösste erreichbare Ausschlag ohne Körpererwärmung des Bolometerwiderstandes betrug 180 mm bei freier Bestrahlung.

Es war nun für die auszuführenden Untersuchungen von ausserordentlicher Wichtigkeit, eine konstante und intensive Wärmequelle zu besitzen, d. h. eine solche, welche einerseits bei ein und derselben Flammenhöhe die gesamte Wärmestrahlung in gleicher Grösse lieferte,

andererseits eine möglichst grosse Zahl von Wärmestrahlen durch die zu untersuchende Substanz hindurch gelangen liess.

Die Beobachtung Knoblauch's¹⁾, dass die durchgelassene Wärmemenge sofort zunahm, wie die Wärmequelle leuchtend wurde, und um so grösser war, je heller sie leuchtete, selbst wenn die Temperatur der heller leuchtenden Quelle niedriger war als die der dunkeln, liess die Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck als für die vorliegenden Untersuchungen besonders geeignet erscheinen, um so mehr, da durch dieselbe die Möglichkeit einer genauen Regulierung der Licht-Intensität geboten ist.

Die Amylacetatlampe²⁾ wurde im Jahre 1884 von Herrn von Hefner-Alteneck als Grundlage für die Angaben der Leuchtkraft vorgeschlagen und zwar in folgender Form: „Als Lichteinheit dient die Leuchtkraft einer in ruhig stehender, reiner atmosphärischer Luft frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitt eines massiven mit Amylacetat gesättigten Doctes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen von 8 mm innerem und 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen.“

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. LXX.

²⁾ S. El. Zeitschr. 1884. pag. 21.

Seit dieser Zeit hat die Hefnerlampe sowohl in der Elektrotechnik, als auch in der Gastechnik schnell Verbreitung gefunden, sodass von einer Beschreibung ihrer Konstruktion und Arbeitsbedingungen an dieser Stelle Abstand genommen werden kann um so mehr, da sich eine solche in „Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung“ befindet.

Erwähnt sei nur noch, dass neuerdings eine Untersuchung über die Abhängigkeit der Hefnerlampe von der Beschaffenheit der umgebenden Luft von Dr. C. Liebenthal erschienen ist¹⁾, welche sich bezieht: erstlich auf die Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt, zweitens auf die Abhängigkeit vom Luftdruck und drittens auf die Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der umgebenden Luft.

Da der Raum, in welchem ich arbeitete, sehr gross und luftig war, sowie für genügenden Luftzug und Zufuhr von Sauerstoff stets gesorgt war, so fielen die beiden letzteren Einflüsse vollständig weg. Da aber ferner die Brenndauer während der einzelnen Untersuchungen eine viel zu kurze war, als dass die Leuchtkraft während dieser Zeit unter dem Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes der atmosphärischen Luft sich merklich änderte, so war auch dieser Einfluss ohne Belang. Schliesslich aber wurde noch dafür Sorge getragen, dass den ganzen Untersuchungen jedesmal der gleiche anfängliche Ausschlag zu Grunde lag.

¹⁾ Zeitschr. für Instrum.-Kunde 5. Heft XV. Jahrg.

Die Hefnerlampe entsprach vollständig den auf sie gesetzten Erwartungen, indem sie einmal bei gleicher einmal einregulierter Flammenhöhe (nach einer Brenndauer von 10 Min. gemessen) die gleiche Wärmeintensität stundenlang beibehielt, ferner aber mehr Wärmestrahlen durch die einzelnen Substanzen hindurchsandte, als die andern Wärmequellen.

Folgende Tabelle gibt die Zahl der durchgelassenen Wärmestrahlen, ausgehend von verschiedenen Wärmequellen. Die Intensität der direkten Strahlung ist immer gleich 100 gesetzt.

Nun weiss ich allerdings nicht, ob die von Melloni untersuchten Substanzen die gleichen waren, wie die meinigen, allein ich nehme an, dass dieselben ebenfalls chemisch rein waren. Die Dicke der Substanzen betrug bei Melloni sowie bei mir 2,6 mm bis auf die Zitronensäure, welche bei mir etwas über 3 mm dick war.

Namen der untersuchten Substanzen	Melloni		Weil		
	Locatelli's Lampe	Glühend. Platin	Bunsenbr. v. 100 mm Flammen- höhe	Bunsenbr. v. 80 mm Flammen- höhe	Amylace- tatlampe
Glas	39	24	33	34	40
Flussspath	78	69	76	80	90
Leim	9	2	20	22	33
Gyps	14	5	18	21	26
Zitronensäure	11	2	12	14	17
Quarz	—	—	39	39	56
Glimmer	—	—	40	42	60

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen kam es nun darauf an, einen passenden Absorptionskasten zur Aufnahme der Salzlösungen zu wählen. Hierzu hätte sich nun wohl am besten Flussspath geeignet, da derselbe die grösste Wärmedurchlässigkeit zeigt. Da es aber mit grossen Schwierigkeiten und bedeutenden Kosten verknüpft war, Flussspathplatten von der Grösse und Dünne herzustellen, wie ich dieselben notwendig hatte, so wurde hiervon Abstand genommen, und es blieb nun noch die Wahl zwischen Glimmer und Glas.

Nun hat zwar Glimmer eine etwas grössere Diathermansie als Glas; allein die Versuche ergaben, dass dieser Unterschied bei sehr dünnen Medien immer mehr abnimmt, ausserdem aber lässt sich Glimmer nicht so gut reinhalten wie Glas, bekommt sehr leicht Risse und nimmt daher, wie auch die Untersuchungen Knoblauch's beweisen, an Diathermansie immer mehr ab.

Auf die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Dicke der absorbirenden Medien und die hierauf bezüglichen Untersuchungen von Melloni, Schneebeil u. A. ist bereits in der Einleitung hingewiesen, auch geschah daselbst bereits Erwähnung der innerhalb gewisser Grenzen gültigen Formel:

$$k = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{x}$$

wobei x = Dicke der absorbierten Platte, J_0 = Intensität

der auffallenden J = Intensität der durchgehenden Wärmestrahlen und k den Absorptionscoefficienten bedeutet.

Ich entschied mich nach etlichen weiteren Versuchen mit Glimmer und Glasplatten, beide von 0,12 mm Dicke, welche von der Firma Th. Schröter, Leipzig-Connewitz geliefert waren, für einen Absorptionskasten, bestehend aus zwei Glasplatten von 0,12 mm Dicke und einer Fläche von $7,8 \times 9$ mm, welche auf einen metallenen Rahmen durch aufgelegte Leisten mittels Schrauben derart festgespannt wurden, dass die lichte Weite 2 mm betrug. In Tafel II Fig. VI ist die Gestalt des Absorptionskastens ersichtlich.

Dieser Absorptionskasten liess von 100 Wärmestrahlen 60 hindurch.

Der Ausschlag bei freier Bestrahlung war 180 Skalenteile, nach Einschaltung des Kastens betrug derselbe 108. Es sind zu beiden Seiten sechs Schrauben angebracht, durch welche man einerseits in der Lage ist, die einzelnen Flächen gut abzudichten, andererseits die Platten thunlichst planparallel zu richten. Die Leisten sowohl, wie der Rahmen selbst waren aus Messing gefertigt, mit Gummi überzogen und geschwärzt.

Nach allen stattgehabten Voruntersuchungen kam nun die in Tafel II und IIa zeichnerisch dargestellte Versuchsanordnung zustande. Fig. 1 zeigt die perspektive Ansicht des Apparates. Die Figuren II und III zeigen die Schnitte $c d$ und $e f$, während Fig. IV den Längsschnitt

a b darstellt. Fig. V stellt das Schaltungsschema dar und Fig. VI, wie schon besprochen, den Absorptionskasten.

Die Erklärung des ganzen Apparates erhellt an der Hand von Tafel II wie folgt:

Auf der Photometerbank *Ph*, welche in der perspektivischen Ansicht in Fig. I und im Längsschnitt in Fig. IV erkennbar ist und welche mit einem Schlitz S_1 versehen ist, sind die Tische *T* und T_1 verschiebbar angebracht. Auf *T* wird der Absorptionskasten *M* mit der zu untersuchenden Substanz aufgestellt, und T_1 dient zur Aufnahme der Amylacetatlampe. Die Tischplatte T_1 wurde, wie in Fig. II ersichtlich, dermassen ausgedreht und mit einem übergreifenden Rand versehen, dass die Amylacetatlampe genau in dieselbe hineinpasste. Nachdem nun die richtige Entfernung der Lampe *L* vom Bolometer *Bo* ausprobiert war, wurde die Stellung der zwei Tische *T* und T_1 , sowie die des Bolometers endgültig festgelegt. Sodann wurde auf die Photometerbank ein Kasten *k* aufgesetzt dergestalt, dass derselbe wie in den Fig. II, III und IV ersichtlich, über den Rand derselben übergriff und so vollständig festsass. Derselbe war mit sieben Bohrungen b , b_1 , b_2 , b_2^1 , b_3 , b_3^1 und b_4 versehen. Die Bohrung b_4 befand sich in der Nähe des Bolometers. Dieselbe wurde mit einem Korken verschlossen und durch letzteren wurde das Thermometer *t* eingeführt. Da es von Wichtigkeit war, dass die das Bolometer umgebende Luft stets die gleiche Temperatur besass, bzw. dass

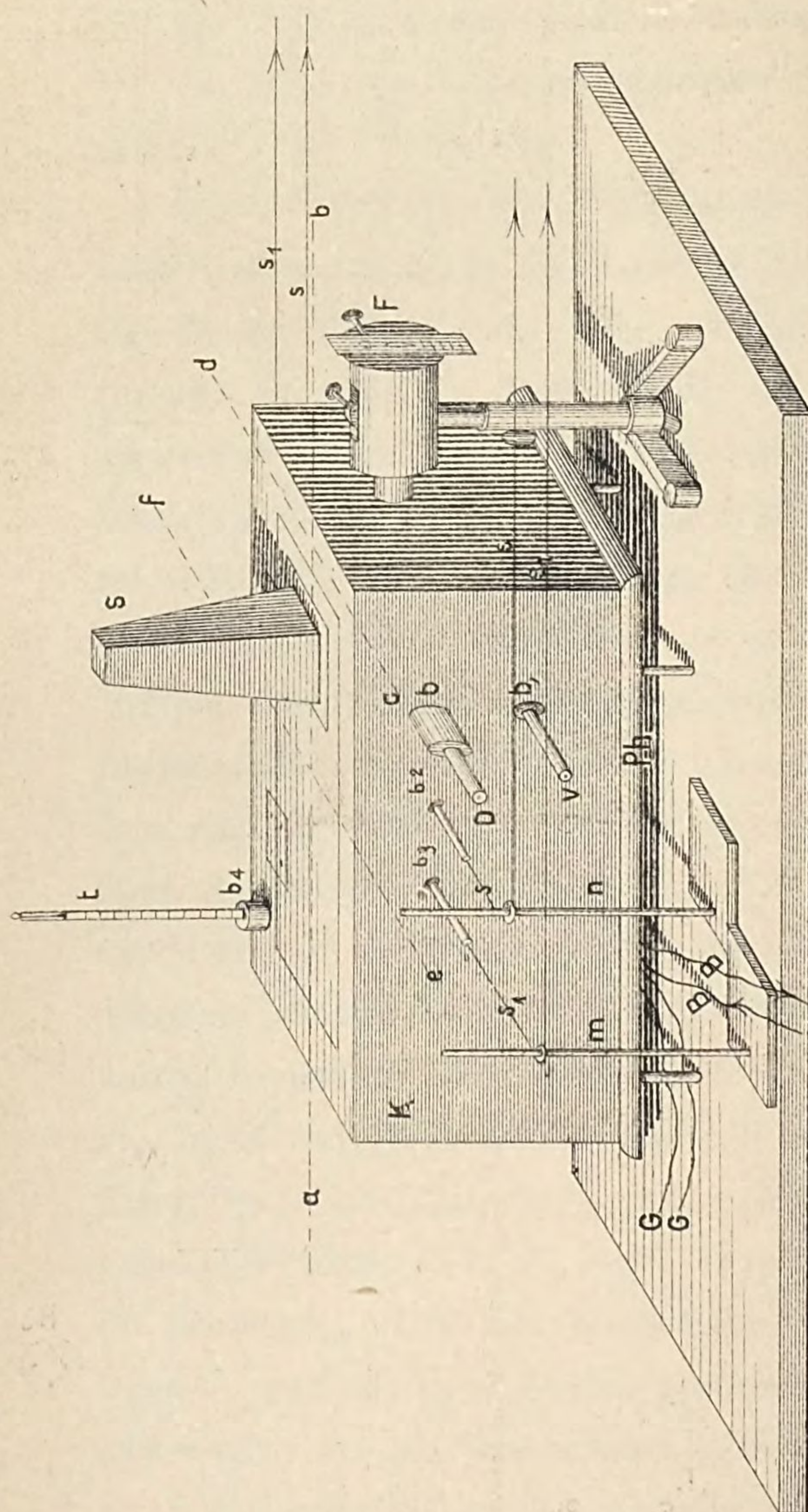


Fig. 1.

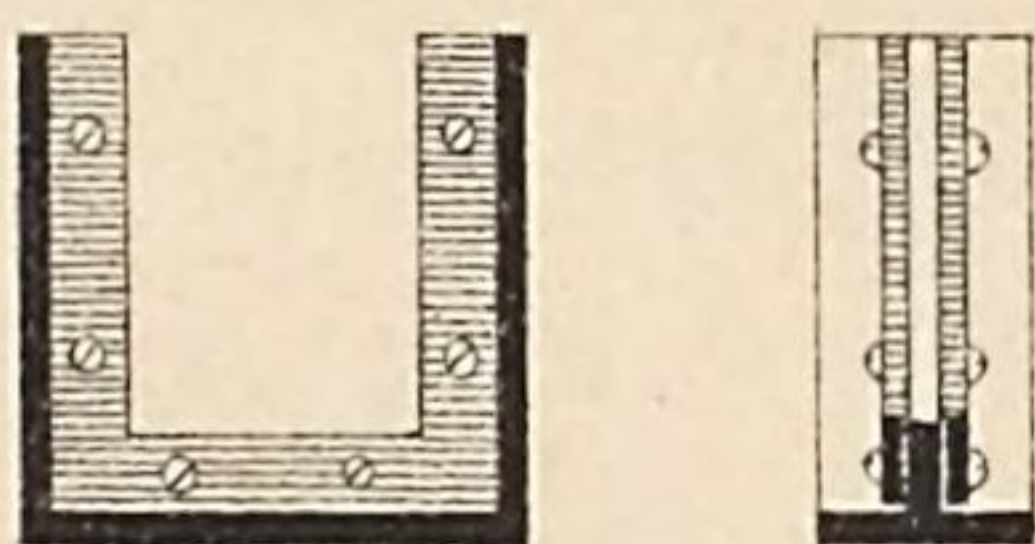
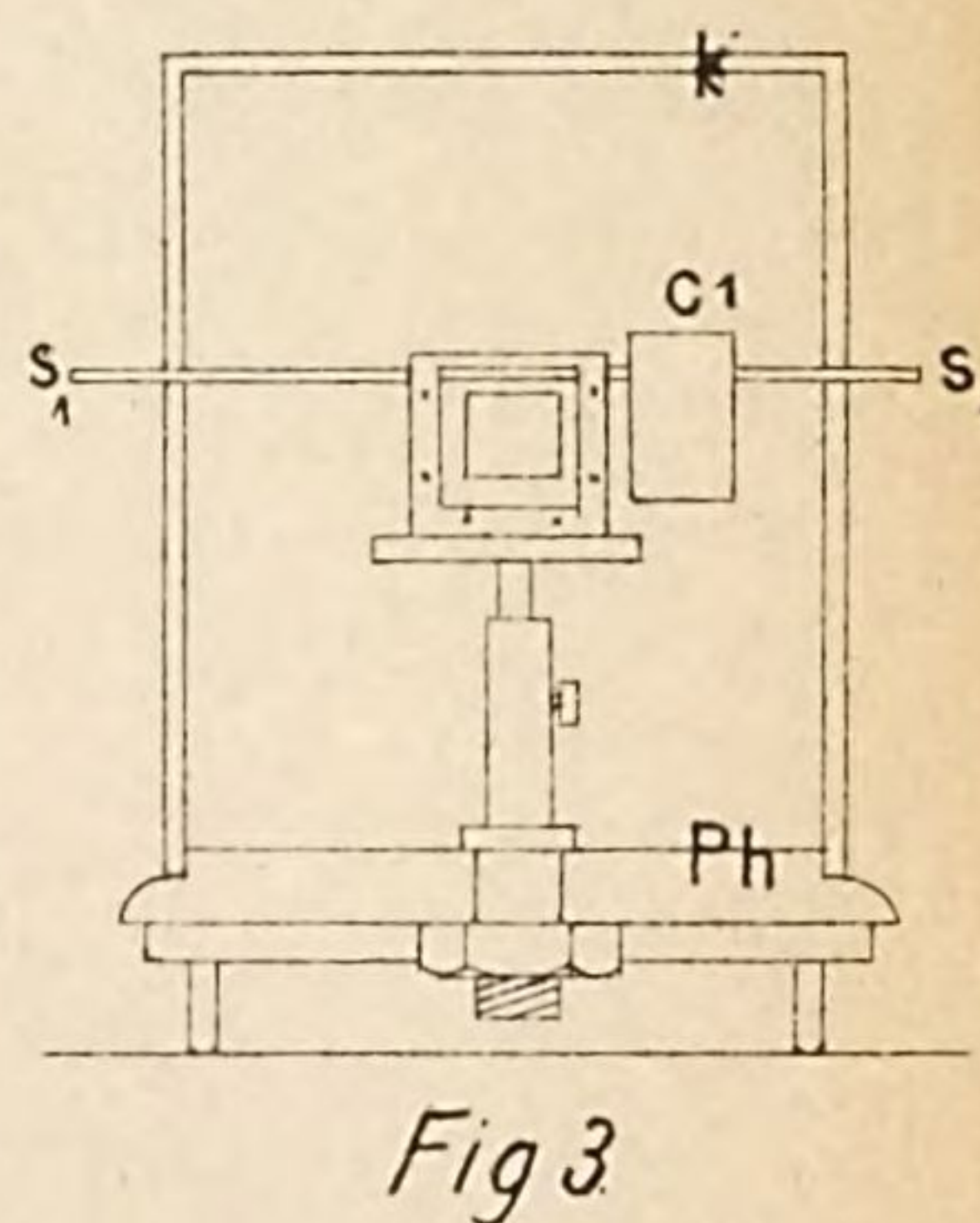
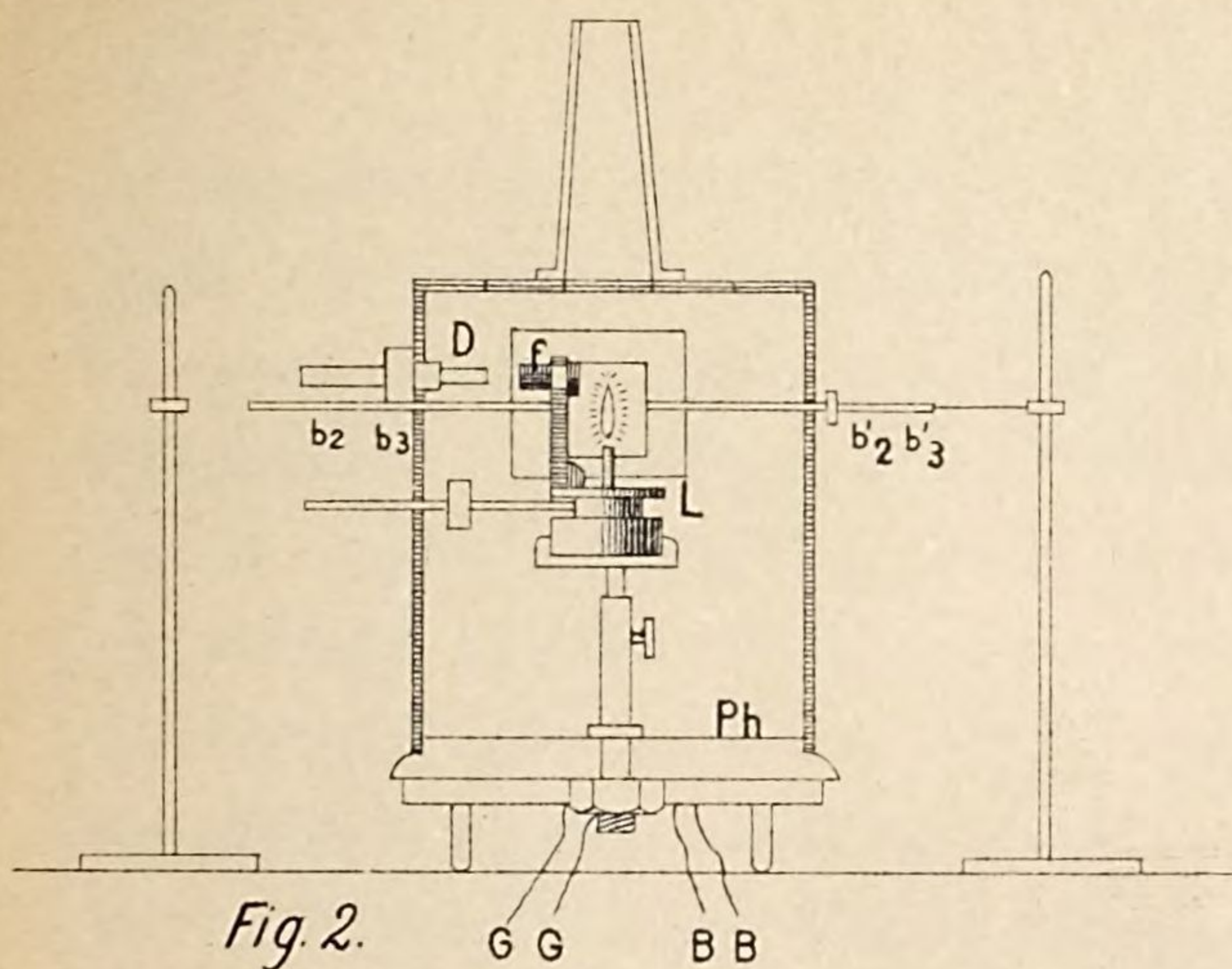
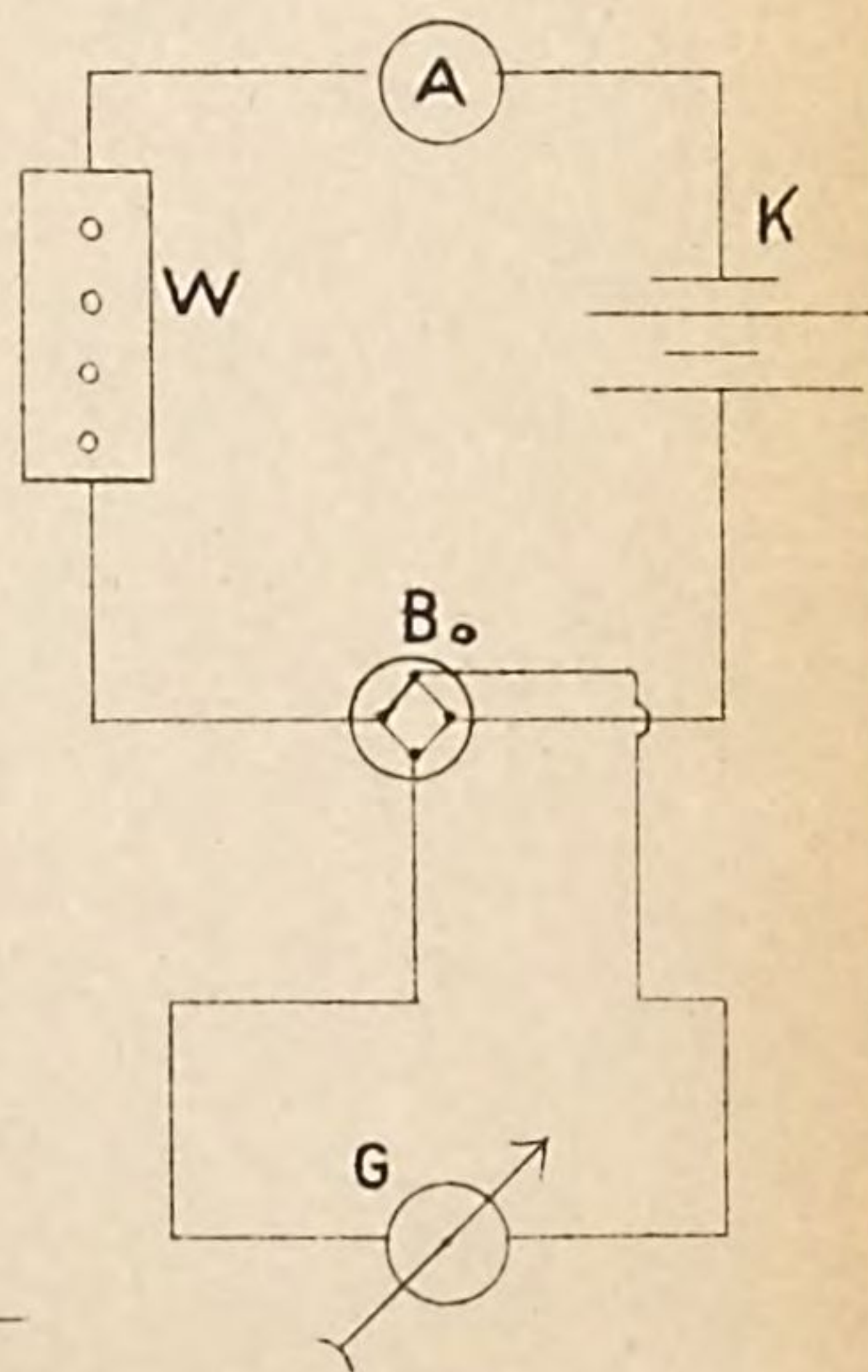
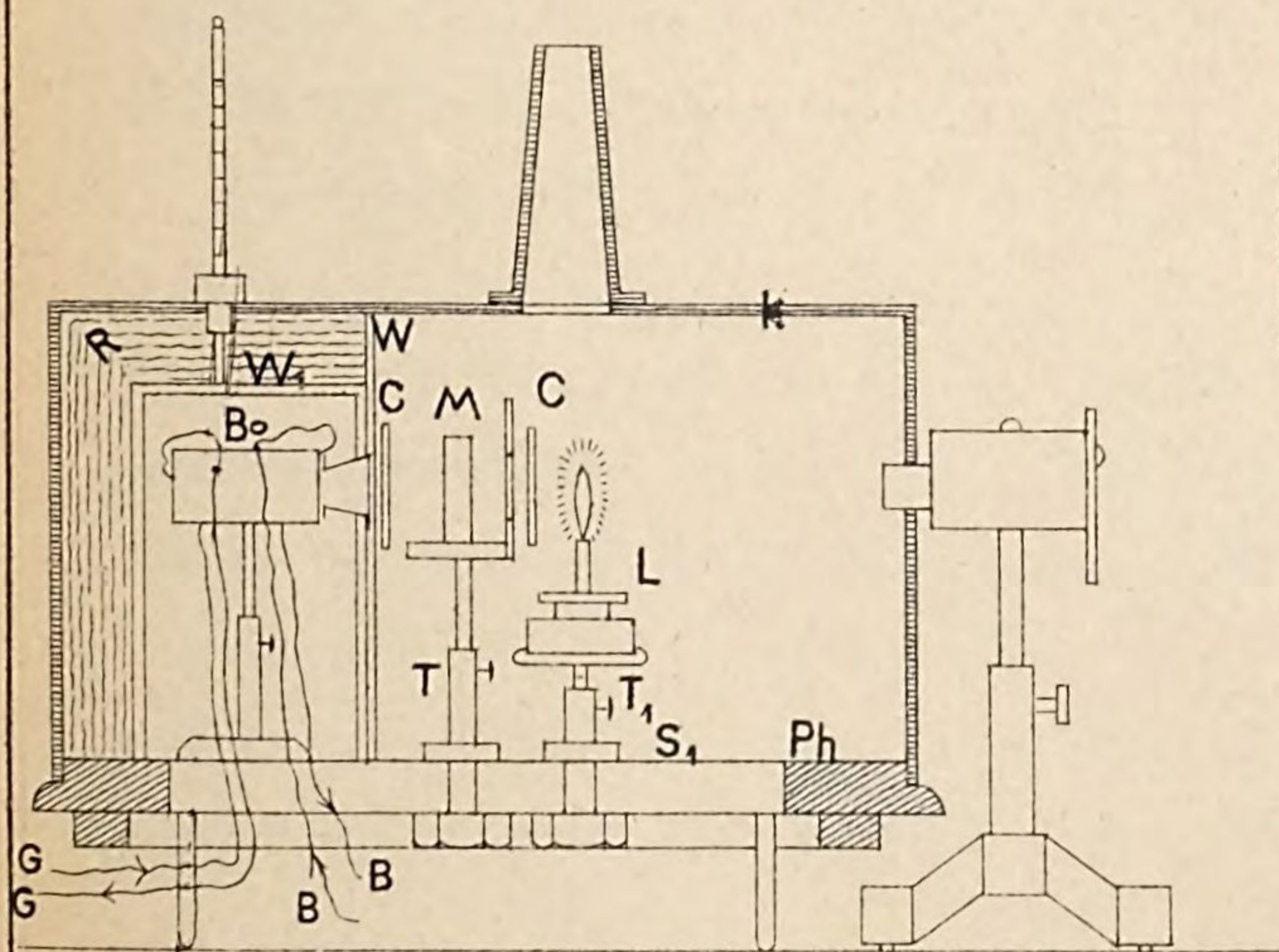


Fig. 6.



das Bolometer seine Erwärmung nur von der Wärmequelle, nicht aber von der umgebenden Luft empfing, so wurde zunächst mittels des Thermometers t die Temperatur des umgebenden Raumes kontrolliert. Da sich nun thatsächlich eine Erwärmung desselben zeigte, und die Folge derselben auf die Angaben des Bolometers von ungünstigem Einfluss war, so wurde in den Kasten k eine Wand W eingebaut (Fig IV), welche den Bolometerraum vollständig für sich abschloss. Das an dem Bolometer befindliche Trichterrohr aus Nickelblech wurde, da es sich wegen seiner Erwärmung als unrationell erwies, abgeschraubt und ein solches aus Pappe, mit einem Diaphragma aus schwarzem Karton versehen, an dessen Stelle gesetzt. Ueber das Bolometer wurde ein unten offener Kasten W_1 gesetzt, welcher eine Oeffnung besass, zu welcher das Trichterrohr des Bolometers heraussehen konnte. Eine gleiche Oeffnung wurde in der Wand W angebracht. Sodann wurde der ganze Raum R zwischen W_1 , W und k mit Baumwolle ausgestopft.

Die Drähte BB , welche nach der Batterie, und die Drähte GG , welche nach dem Galvanometer führten, wurden durch den Schlitz in der Photometerbank nach unten hindurchgeführt, wie in Fig. I und Fig. IV ersichtlich. Die in der Wand W befindliche Oeffnung konnte nach Belieben geöffnet und geschlossen werden, um die Wärmestrahlen auf den Bolometerwiderstand gelangen zu lassen oder von demselben zurückzuhalten. Dies wurde be-

werkstelligt durch eine Kulisse C , welche an einer zu den Bohrungen b_3 und b_3^1 herausragenden Stange befestigt war. An den Enden dieser Stange befanden sich die Schnurläufe s_1 s_1 , welche über die Stative mm nach dem zu dem Galvanometer gehörigen Fernrohr mit Skala führten. Die Stange war ausserdem mit einem aufgenieteten Ring (Fig. II) versehen, welcher ein Weiterbewegen der Stange nach Abschliessen der Bolometeröffnung durch die Kulisse C verhindern sollte. Hierdurch war ich in die Lage versetzt, von einer beliebigen Entfernung aus in jedem beliebigen Zeitpunkte die Strahlen von der Amylacetatlampe auf das Bolometer gelangen zu lassen oder das Bolometer von denselben abzuschliessen. Dies war auch unbedingt nötig, denn es musste sofort nach erfolgtem ersten Ausschlag die Oeffnung geschlossen werden, um einer dauernden Erwärmung des Bolometerwiderstandes vorzubeugen.

Nun war noch zu berücksichtigen, dass die auf den Absorptionskasten auffallenden Wärmestrahlen ebenfalls auf das Bolometer nachteilig einwirken konnten, indem sich der Kasten M allmählich dauernd erwärmte und seinerseits Wärmestrahlen aussandte, welche die Messungen beeinträchtigen konnten. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, brachte ich an der Tischplatte T einen Schirm aus schwarzem Karton an, welcher den Absorptionskasten M vollständig überdeckte und einen Ausschnitt von der Grösse der Bolometeröffnung trug. Dieser Aus-

schnitt wurde durch die Kulisse C_1 geöffnet und geschlossen. Diese Kulisse befand sich gleichfalls an einer mit aufgenietetem Ring versehenen Stange, von welcher aus die Schnurläufe ss über die Stative nn ebenfalls nach dem Fernrohr führten.

Die Messungen wurden nun alle in der Weise ausgeführt, dass zuerst die Kulisse C_1 zurückgeschoben und die Einwirkung des Kastens M auf das Bolometer festgestellt wurde und dann erst die Kulisse C zurückgeschoben wurde, um den Ausschlag zu konstatieren, den die Zahl der von der Lampe L ausgehenden durch M hindurch auf das Bolometer gelangenden Wärmestrahlen hervorbrachte.

Der Kasten k war mit einem Deckel versehen, welcher das Ein- und Ausbringen der zu untersuchenden Substanz, sowie der Amylacetatlampe gestattete.

Da der geringste Atemzug das genaue Einregulieren der Hefnerlampe auf die erforderliche Flammenhöhe bedeutend erschwerte, brachte ich an der Röhre, welche durch Ingangsetzung des Triebwerkes den Docht auf und nieder schob, eine Verlängerung v an, welche zur Bohrung b_1 heraus sah und welche gestattete, den Docht von aussen auf und nieder zu schrauben.

Um nun gleichfalls von aussen die Flammenhöhe der Lampe zu kontrollieren, waren zwei Vorrichtungen angebracht: erstens ein durch den in der Bohrung b steckenden Korken hindurch führendes mit einem Dia-

phragma versehenes Rohr D , welches direkt auf die Marke des der Lampe beigegebenen Flammenhöhemessers f (Fig. II) führte und ein Krüss'scher Flammenmesser F , welcher in eine in der hinteren Wand des Kastens angebrachte Oeffnung hineinsah und durch ein Linsensystem auf einer matten verschiebbaren und mit einer Millimeterskala versehenen Glastafel ein umgekehrtes Bild der Flamme entwarf. An der Stelle, an welcher die Lampe aufgestellt war, befand sich in dem Deckel des Kastens eine viereckige Oeffnung, auf welche der Schornstein S aufgesetzt wurde, welcher die Aufgabe hatte, für die zum gleichmässigen Brennen der Flamme erforderliche Sauerstoffzufuhr zu sorgen.

Fig. V stellt endlich das Schaltungsschema dar. Der von den Daniell'schen Ketten k ausgehende Strom geht durch die mit A bezeichnete Tangentenbussole, welche als Strommesser dient und mit einem Widerstandskasten W hintereinandergeschaltet ist und in das Bolometer Bo . Die andern Enden des Bolometers führen nach dem Galvanometer G . Der Abstand des Galvanometers von der Skala betrug 4,5 m. Da die Skalenteile¹⁾ höchstens auf $\frac{1}{10}$ mm genau abgelesen werden konnten und eine Reduktion des Ausschlages sich bei einer Entfernung der Skala vom Spiegel von 4,5 m erst in der dritten oder vierten Dezimale bemerkbar macht, so war eine solche hier überflüssig.

¹⁾ Ein Skalenteil war 1 mm.

Das von mir benutzte Galvanometer war das gleiche, welches den Untersuchungen von Herrn Dr. Brusch zu Grunde lag. Dasselbe war ein Wiedemann'sches Differentialgalvanometer vorzüglichster Konstruktion, befand sich auf einem vom Boden aus aufgemauerten Granitsockel und war infolgedessen gegen Erschütterungen vollkommen geschützt. Zwei Paar Widerstandsrollen waren demselben beigegeben. Ich wählte natürlich diejenigen, welche den Widerständen des Bolometers am meisten gleichkamen. Dieselben betrugen gleich viel und bestanden aus zwei Teilen von $0,29 \Omega$ und $0,33 \Omega$; sie wurden, wie beim Differentialgalvanometer üblich, hintereinander und gegeneinander geschaltet.

Zweiter Teil.

Es ist bereits vielfach und besonders neuerdings die Erfahrung gemacht, dass die molekularphysikalischen Eigenschaften der Salzlösungen sich am besten an verdünnten Lösungen studieren lassen, da bei denselben die physikalischen Erscheinungen einen regelmässigeren Verlauf nehmen und dadurch leichter zu übersehen sind, als bei Salzlösungen höherer Prozentgehalte.

Diese Thatsache konstatierte auch Arrhenius¹⁾ in seiner Abhandlung über das Leitungsvermögen von Mischungen aus wässerigen Säurelösungen. Die so merkwürdige bereits Eingangs erwähnte Erscheinung, dass die 1-, 2-, 3-, 4 prozentige und sogar konzentrierte Lösung von NaCl in Bezug auf ihr Absorptionsvermögen keine merkliche Abweichung vom destillierten Wasser zeigt, während zwischen 0 und 1 % sehr wohl derartige Abweichungen zu bemerken sind, führt bereits auf die Ver-

¹⁾ Pogg. Ann. 30. 1887.

mutung, dass die verdünnten Salzlösungen in Bezug auf ihr Wärmeabsorptionsvermögen ein anderes Verhalten zeigen, als diejenigen höherer Prozentgehalte.

Es wurden deshalb Lösungen hergestellt von 0,13 %; 0,25 %; 0,32 %; 0,50 %; 0,63 %; 0,75 %; 0,82 %; 1 %; 2 %; 3 % und 4 % der betreffenden Substanz. Hierbei wurde die 4 prozentige, 1 prozentige und 0,5 prozentige durch genaues Abwägen auf $\frac{1}{10}$ mg der betreffenden Substanz so genau hergestellt, dass der Prozentgehalt bis auf 3 Dezimalstellen genau angesehen werden konnte.

Die übrigen Lösungen wurden durch entsprechende Verdünnung und Mischung beschafft.

Lösungen wurden hergestellt von folgenden Substanzen: NaCl, KCl, NH_4Cl , CaCl_2 , K_2SO_4 , Alaun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$), CuSO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, sowie Gemische der Lösungen von Alaun + NaCl, Alaun + KCl, Alaun + Na_2SO_4 , Alaun + MnSO_4 , Alaun + CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$, $\text{CuSO}_4 + \text{KCl}$, $\text{CuSO}_4 + \text{NaCl}$, $\text{CuSO}_4 + \text{NaNO}_3$.

Die Zusammenstellung der Gemische ist natürlich nicht willkürlich, sondern die Wahl ergab sich aus den vorhergehenden Untersuchungen, wie später gezeigt werden wird.

Diejenigen Salze, welche Wasser enthielten, wurden vor dem Gebrauch ausgeglüht, soweit dies angängig war,

ohne eine chemische Zersetzung hervorzurufen. Sämtliche Salze wurden, soweit dies möglich war, in chemisch reinem Zustande beschafft.

Die angestellten Untersuchungen sind in den nun folgenden Tabellen wiedergegeben. Dieselben enthalten bei jeder Lösung die Zahl der aufgehaltenen und durchgegangenen Wärmestrahlen, wobei die Intensität der direkten Strahlung gleich 100 gesetzt ist.

Die durchgelassenen Strahlen entsprechen der Diathermansie und ist diese Kolonne mit D bezeichnet; die aufgehaltenen entsprechen dem Absorptionsvermögen und finden sich unter der mit A bezeichneten Kolonne.

Sämtliche Tabellen sind in den beigegebenen Tafeln graphisch dargestellt und zwar derart, dass die Prozentgehalte als Abscissen und die Diathermansieen als Ordinaten aufgetragen sind.

Es wurde zunächst nach einer grösseren Anzahl von Messungen die betreffende Kurve gezeichnet und dann, bei einer nochmaligen Messung, wurden an der Hand der Kurve die gewonnenen Werte kontrolliert.

Chlornatrium Na Cl.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,8	20,3	20,2	19,7	19,5	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
A. . .	80,6	80,2	79,7	79,8	80,3	80,5	80,6	80,6	80,6	80,6	80,6	80,6

Chlorkalium KCl.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,9	20,2	20,3	20,0	19,7	19,5	19,4	19,3	19,0	18,7	18,7
A. . .	80,6	80,1	79,8	79,7	80,0	80,3	80,5	80,6	80,7	81	81,3	81,3

Chlorammonium NH₄Cl.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,6	20,0	20,2	20,4	20,3	20,0	19,8	19,6	19,4	19,2	19,0
A. . .	80,6	80,4	80,0	79,8	79,6	79,7	80,0	80,2	80,4	80,6	80,8	81,0

Chlorkalcium CaCl₂.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,7	19,9	19,9	20,0	19,9	19,8	19,7	19,5	19,2	19,0	18,7
A. . .	80,6	80,3	80,1	80,1	80,0	80,1	80,2	80,3	80,5	80,8	81,0	81,3

Die Kurven, welche die Diathermansie dieser vier Substanzen darstellen, sind in Tafel III dargestellt. Die Analogie derselben ist unverkennbar. Sie weisen durchweg zwischen 0 und 1 ‰ ein Maximum auf und kehren zwischen 1 und 2 ‰, zum Teil auch noch vor 1 ‰, in die Anfangslage zurück.

Ausser dem bereits erwähnten exceptionellen Verhalten des NaCl, welches von 0,75 ‰ bis zur konzentrierten Lösung die gleiche Diathermansie behält, ist auch noch an der Kurve selbst eine Einschnürung zu bemerken, welche in geringerem Massstabe auch bei dem NH₄Cl zu sehen ist.

CaCl_2 und KCl zeigen gegen die Abscissenaxe eine stärkere Concavität, als die beiden andern.

Schwefelsaures Natrium Na_2SO_4 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,1	18,8	18,8	19,5	19,7	19,5	19,4	19,1	,0	19,2	19,4
A. . .	80,6	80,9	81,2	81,2	80,5	80,3	80,5	80,6	80,9	81,0	80,8	80,6

Schwefelsaures Kalium K_2SO_4 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,3	19,2	19,3	19,7	19,6	19,4	19,3	19,1	19,0	19,2	19,3
A. . .	80,6	80,7	80,8	80,7	80,3	80,4	80,6	80,7	80,9	81,0	80,8	80,7

Schwefelsaures Mangan MnSO_4 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,0	18,7	18,6	18,5	18,8	19,0	19,0	18,9	18,7	18,5	18,7
A. . .	80,6	81,0	81,3	81,4	81,5	81,2	81,0	81,0	81,1	81,3	81,5	81,3

Schwefelsaures Aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,0	18,8	18,7	19,0	19,4	19,3	19,2	19,0	18,7	18,5	18,7
A. . .	80,6	81,0	81,2	81,3	81,0	80,6	80,7	80,8	81,0	81,3	81,5	81,3

Schwefelsaures Zink ZnSO_4 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,1	19,0	19,2	20,1	19,9	19,7	19,6	19,4	19,0	19,2	19,3
A. . .	80,6	80,9	81,0	80,8	79,9	80,1	80,3	80,4	80,6	81,0	80,8	80,7

Alaun $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O})$.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,3	19,4	19,5	19,6	19,5	19,4	19,3	19,1	18,5	18,7	18,9
A. . .	80,6	80,7	80,6	80,5	80,4	80,5	80,6	80,7	80,9	81,5	81,3	81,1

Die Resultate sind in Tafel IV und Tafel V graphisch dargestellt.

Sowohl die einzelnen Kurven, als auch die ganze Gruppe der untersuchten Sulfate zeigen charakteristische Eigentümlichkeiten.

Die Kurven erreichen durchweg zwischen 0 und 1 ein Minimum und ein Maximum. Alaun als Doppelsulfat zeigt die gleiche Eigentümlichkeit, nur ist die Krümmung der Kurve schwächer, als bei den andern. Es wäre also wohl anzunehmen, dass die übrigen Sulfate ähnliches Verhalten zeigen.

Da ich nicht in der Lage war und es auch nicht für angezeigt hielt, eine noch grössere Anzahl von Sulfaten zu untersuchen, so wollte ich zunächst das Verhalten des Kupfersulfats ermitteln, da sich ja bei diesem wegen der blauen Färbung am ersten ein abweichendes Ver-

halten erwarten liess; des weitem wurden dann noch Na_2CO_3 und K_2CO_3 auf ihre Wärmedurchlässigkeit untersucht. Diese drei Kurven sind in Tafel VI dargestellt.

Kupfersulfat CuSO_4 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	18,5	18,0	17,8	17,0	16,2	15,0	14,0	13,0	11,0	9,0	7,0
A. . .	80,6	81,5	82,0	82,2	83,0	83,8	85	86	87	89	91	93

Kohlensaures Kalium K_2CO_3 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,6	19,7	19,7	19,5	19,4	19,5	19,6	19,8	19,6	19,4	19,6
A. . .	80,6	80,4	80,3	80,3	80,5	80,6	80,5	80,4	80,2	80,4	80,6	80,4

Kohlensaures Natrium NaCO_3 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,7	19,8	19,9	19,9	19,8	19,6	19,5	19,5	19,4	19,6	19,8
A. . .	80,6	80,3	80,2	80,1	80,1	80,2	80,4	80,5	80,5	80,6	80,4	80,2

Die Kurve des Kupfersulfats zeigt nun einerseits ein starkes Abfallen von 0 bis 1 ‰ und zwar merkwürdigerweise von 0 bis 1 ‰ einen ebenso starken Abfall, wie von 1 bis 4 ‰. Wollte man diese bedeutende Zunahme des Absorptionsvermögens der intensiveren Färbung zuschreiben, so wäre diese Annahme verfehlt, denn es ist

wohl anzunehmen, dass die Intensität der Färbung in geradem Verhältnis mit dem Prozentgehalt wächst.

Die Verschiedenheit des Verhaltens der verdünnten Lösung gegenüber der Lösung höherer Prozentgehalte ist also hier besonders bemerkenswert.

Verbinden wir den Punkt der Kurve, welcher der 1 prozentigen Lösung entspricht, mit den Koordinatenanfangspunkt, so bemerken wir sofort auch an dem Kupfersulfat das den Sulfaten eigentümliche Verhalten den Wärmestrahlen gegenüber.

Verbinden wir die Punkte, die der 1-, 2-, 3- und 4 prozentigen Lösung entsprechen, so erhalten wir eine gerade Linie, welche die Verlängerung der vorerwähnten Kurve zu sein scheint.

Man wäre also wohl zu der Annahme berechtigt, dass der Einfluss der Salzmoleküle sich nur in der verdünnten Lösung geltend macht, während bei den höheren Prozentgehalten dieser Einfluss mehr und mehr verschwindet, wogegen sich alsdann der Einfluss der intensiveren Färbung geltend macht.

Der Massstab, in dem die Kurve gezeichnet ist, ist etwas anders gewählt, wie der der andern Kurven, um die Kurve in der Ordinatenrichtung etwas zusammenzudrängen.

Die Kurve des K_2CO_3 und die des Na_2CO_3 sind in dem gleichen Massstabe gezeichnet. Dieselben bieten wenig Interessantes, doch weisen sie ebenso wie die

besprochenen Kurven charakteristische Eigentümlichkeiten auf.

Bedeutend interessanter gestalten sich die nun folgenden Untersuchungen der Nitate.

Salpetersaures Kalium KNO_3 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,7	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,7	19,5
A. . .	80,6	80,3	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,3	80,5

Salpetersaures Natrium NaNO_3 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	20,2	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,4	20,2	20,1	20,0
A. . .	80,6	79,8	79,6	79,6	79,6	79,6	79,6	79,6	79,6	79,8	79,9	80,0

Salpetersaures Ammonium NH_4NO_3 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,8	19,7	19,6	19,5
A. . .	80,6	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,2	80,3	80,4	80,5

Calciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,9	19,9	19,9	19,9	19,9	19,8	19,8	19,7	19,5	19,4	19,2
A. . .	80,6	80,1	80,1	80,1	80,1	80,1	80,2	80,2	80,3	80,5	80,6	80,8

Die vier untersuchten Nitrate Tafel VII zeigen alle ein Ansteigen bis 0,13 oder 0,25 ‰, behalten dann ihre Diathermansie bei und fallen bei einem gewissen Prozentgehalt wieder ab. Dieser Abfall tritt beim $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ schon bei 0,63 ‰ ein, bei $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ bei 0,75 ‰, bei NaNO_3 zwischen 1 und 2 ‰ und bei KNO_3 erst zwischen 2 und 3 ‰.

Die nun folgenden Untersuchungen beziehen sich auf drei Phosphate KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 und $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$.

Saures phosphorsaures Natrium NaH_2PO_4 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,2	19,3	19,4	19,9	20,4	20,1	19,9	19,6	19,4	19,3	19,2
A. . .	80,6	80,8	80,7	80,6	80,1	79,6	79,9	80,1	80,4	80,6	80,7	80,8

Saures phosphorsaures Kalium KH_2PO_4 .

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,3	19,4	19,6	20,4	20,1	19,9	19,8	19,6	19,5	19,5	19,4
A. . .	80,6	80,7	80,6	80,4	79,6	79,9	80,1	80,2	80,4	80,5	80,5	80,6

Saures phosphorsaures Ammonium $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,2	19,1	19,1	19,3	19,6	20,0	19,8	19,5	19,3	19,2	19,1
A. . .	80,6	80,8	80,9	80,9	80,7	80,4	80,0	80,2	80,5	80,7	80,8	80,9

Die drei auf Tafel VIII dargestellten Kurven zeigen schnelleres Ansteigen und Abfallen, wie alle bisher untersuchten Substanzen und lassen sich durch ihre eigentümliche Form sehr leicht von den andern Kurven unterscheiden.

Es ist nun bei den sämtlichen bisher untersuchten Substanzen bemerkenswert, dass dieselben in der verdünnten Lösung eine grössere Abweichung von der Abscissenaxe zeigen, als bei höheren Prozentgehalten.

Um nun für dieses an sich so seltsame Verhalten den Grund aufzufinden, bzw. um zu wissen, wie sich das Absorptionsvermögen ändert, wenn zwei Substanzen von verschiedener Diathermansie zusammengebracht werden, wurden nun Gemische von Salzlösungen dargestellt und zwar derart, dass zunächst Substanzen untersucht wurden, deren Diathermansie nicht allzusehr von einander verschieden war.

Es wurde nun immer eine Substanz zu Grunde gelegt und diese mit anderen Substanzen der Reihe nach zusammengebracht.

Gemische wurden hergestellt von Alaun + NaCl, Alaun + KCl, Alaun + Na₂SO₄ und Alaun + MnSO₄.

Alaun + NaCl.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,6	19,9	19,9	19,7	19,5	19,4	19,4	19,3	19,0	18,8	18,7
A. . .	80,6	80,4	80,1	80,1	80,3	80,5	80,6	80,6	80,7	81,0	81,2	81,3

Alaun + KCl.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,6	19,9	19,9	19,8	19,6	19,4	19,3	19,2	18,8	18,7	18,7
A. . .	80,6	80,4	80,1	80,1	80,2	80,4	80,6	80,7	80,9	81,2	81,3	81,3

Alaun + Na₂SO₄.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,2	19,1	19,1	19,4	19,6	19,5	19,4	19,1	18,9	18,8	18,7
A. . .	80,6	80,8	80,9	80,9	80,6	80,7	80,5	80,4	80,9	81,1	81,2	81,3

Alaun + MnSO₄.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,2	19,1	19,1	19,0	19,1	19,2	19,2	19,0	18,7	18,6	18,7
A. . .	80,6	80,8	80,9	80,9	81,0	80,9	80,8	80,8	81,0	81,3	81,4	81,3

Die in Tafel IX und X dargestellten Kurven zeigen, dass die Diathermansie der Gemische das arithmetische Mittel ist aus den Diathermansien der einzelnen Substanzen. Allein diese Beziehung können wir nur bei den verdünnten Lösungen konstatiren.

Betrachten wir nämlich die Prozentgehalte 2, 3 und 4, so bemerken wir, dass hier die Diathermansie des Alauns vorherrscht. Wir müssten also vermuten, dass bei den höheren Prozentgehalten die Diathermansie derjenigen Substanz vorherrscht, welche das grössere Absorptionsvermögen zeigt.

Um nun hierüber Klarheit zu gewinnen, wurde CuSO_4 , welches bei weitem das grösste Absorptionsvermögen von den untersuchten Substanzen zeigte, der Reihe nach mit verschiedenen andern Salzen gemischt und zwar wurden Gemische hergestellt von $\text{CuSO}_4 + \text{Alaun}$, $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 + \text{KCl}$, $\text{CuSO}_4 + \text{NaCl}$, $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ und $\text{CuSO}_4 + \text{NaNO}_3$.

$\text{CuSO}_4 + \text{Alaun.}$

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	18,9	18,7	18,6	18,3	17,9	17,4	17,0	16,0	14,5	13,0	10,5
A. . .	80,6	81,1	81,3	81,4	81,7	82,1	82,6	83,0	84,0	85,5	87,0	89,5

$\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4.$

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	18,7	18,4	18,3	18,2	18,0	17,6	17,2	16,1	14,0	12,0	10,0
A. . .	80,6	81,3	81,6	81,7	81,8	82,0	82,4	82,8	83,9	86,0	88,0	90,0

$\text{CuSO}_4 + \text{NaCl.}$

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,2	19,2	19,0	18,4	17,8	17,0	16,6	16,0	13,8	11,6	9,1
A. . .	80,6	80,8	80,8	81,0	81,6	82,6	83,0	83,4	84,0	86,2	88,4	90,9

CuSO + KCl.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,3	19,2	19,0	18,5	17,9	17,1	16,5	15,9	14,0	12,0	10,0
A. . .	80,6	80,7	80,8	81,0	81,5	82,1	82,9	83,5	84,1	86,0	88,0	90,0

CuSO₄ + ZnSO₄.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	18,9	18,6	18,5	18,6	18,4	17,8	17,2	16,2	14,3	12,4	10,5
A. . .	80,6	81,1	81,4	81,5	81,4	81,6	82,2	82,8	83,8	85,7	87,6	89,5

CuSO₄ + NaNO₃.

Proz.	0	0,13	0,25	0,32	0,50	0,63	0,75	0,82	1	2	3	4
D. . .	19,4	19,4	19,2	19,1	18,6	18,2	17,7	17,3	16,7	14,7	12,7	10,7
A. . .	80,6	80,6	80,8	80,9	81,4	81,8	82,3	82,7	83,3	85,3	87,3	89,3

Die Kurven (Tafel XI und XII) lassen deutlich erkennen, dass die Diathermansie der Gemische bei verdünnten Lösungen das arithmetische Mittel aus den Diathermansieen der einzelnen Substanzen ist. Ferner ist ganz genau zu erkennen, dass bei der 2-, 3- und 4prozentigen Lösung der Einfluss des Kupfersulfates sich immer mehr und zwar um so mehr geltend macht, je grösser die Abweichung seiner Diathermansie von der der anderen Substanz ist.

Wir haben also nun mit einem Male die Erklärung für das ganze eigentümliche Verhalten der Salzlösungen und speziell des Chlornatriums. In der verdünnten Lösung vermögen nämlich die Salzmoleküle, welche eine bedeutend grössere Diathermansie besitzen, als das destillierte Wasser, auf die dasselbe durchsetzenden Wärmestrahlen einzuwirken, während bei den höheren Procentgehalten das bei weitem grössere Absorptionsvermögen des Wassers sich immer mehr geltend macht und die Abweichungen von der Abscissenaxe immer mehr verschwinden.

Das Chlornatrium, welches bekanntlich die grösste Diathermansie von allen Salzen besitzt (nach Knoblauch 80—90 ‰), verliert dem Wasser gegenüber, welches bei der vorliegenden Anordnung eine Diathermansie von 20 ‰ zeigt, viel früher seinen Einfluss, als die andern Salze, und daher erklärt sich auch die merkwürdige Erscheinung, dass das Absorptionsvermögen einer konzentrierten Lösung von NaCl keine merkliche Abweichung von dem Absorptionsvermögen des destillierten Wassers zeigt.

Die Behauptung Bender's in seinen „Studien über Salzlösungen“¹⁾, dass die bis jetzt bekannten Eigenschaften der Salzlösungen es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass jede Salzlösung als ein homogenes Individuum für sich betrachtet werden muss, welches vom physikalischen Standpunkte aus nicht in Wasser + Salz zu trennen ist,

¹⁾ Wiedem. Ann. 22, 1884.

kann demnach wohl nicht als wissenschaftlich richtig bezeichnet werden, denn wenn auch die Einwirkung der Salzmoleküle auf die Wassermoleküle jedesmal eine andere ist, so können wir uns doch nicht von der Erklärung dieser Einwirkung dadurch frei machen, dass wir die Salzlösung einfach als ein homogenes Individuum betrachten, sondern wir müssen diese Erscheinungen auf die Lagerungsweise der Moleküle zurückführen.

Wärme ist bekanntlich Bewegung der Materie. Da nun nach Maxwell¹⁾ die Erscheinungen der Wärmestrahlung in der Uebertragung von Energie von einem Körper auf einen andern vermittelt einer in bestimmter Weise vor sich gehenden Fortpflanzungsrichtung durch das dazwischenliegende Medium bestehen, so sind wir auf Grund unserer Untersuchungen zu der Annahme berechtigt, dass in der verdünnten Lösung die molekulare Thätigkeit eine grössere ist und in Folge dessen die Fortpflanzung der strahlenden Wärme intensiver vor sich geht.

Sobald die Anzahl der Salzmoleküle wächst und die einzelnen Moleküle sich häufen, so nehmen auch die Bewegungshindernisse zu; die Fortpflanzung geht nicht mehr in der gleichen Weise vor sich und diejenige Substanz, welche das grössere Absorptionsvermögen zeigt, wird vorherrschen.

¹⁾ Theorie der Wärme von J. Clark Maxwell, übersetzt von Dr. F. Neesen.

Wir können also das Resultat unserer Untersuchungen in folgende Sätze zusammenziehen:

I. Die Diathermansieen der verdünnten Salzlösungen lassen sich in ihrer Abhängigkeit vom Prozentgehalte durch Kurven darstellen, welche nicht allein für jede einzelne Lösung, sondern auch für Gruppen von Lösungen verwandter chemischer Konstitution charakteristische Eigentümlichkeiten zeigen.

II. Die Diathermansie eines Salzgemisches in einer verdünnten Lösung ist gleich dem arithmetischen Mittel aus den Diathermansieen der einzelnen Substanzen.

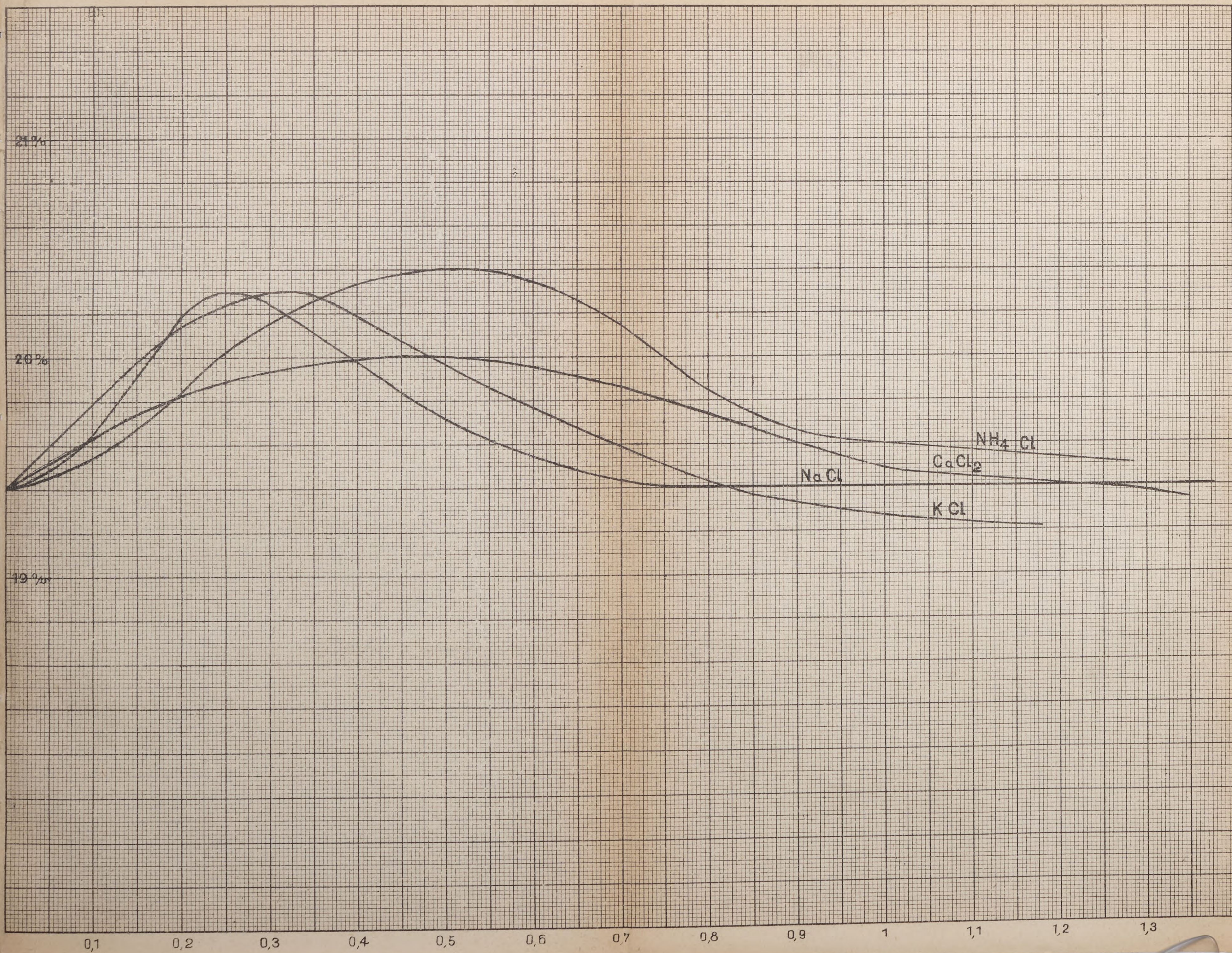
III. In den Salzlösungen höherer Prozentgehalte behält Satz II seine Gültigkeit nicht bei, sondern es herrscht diejenige Substanz vor, welche das grössere Absorptionsvermögen besitzt.

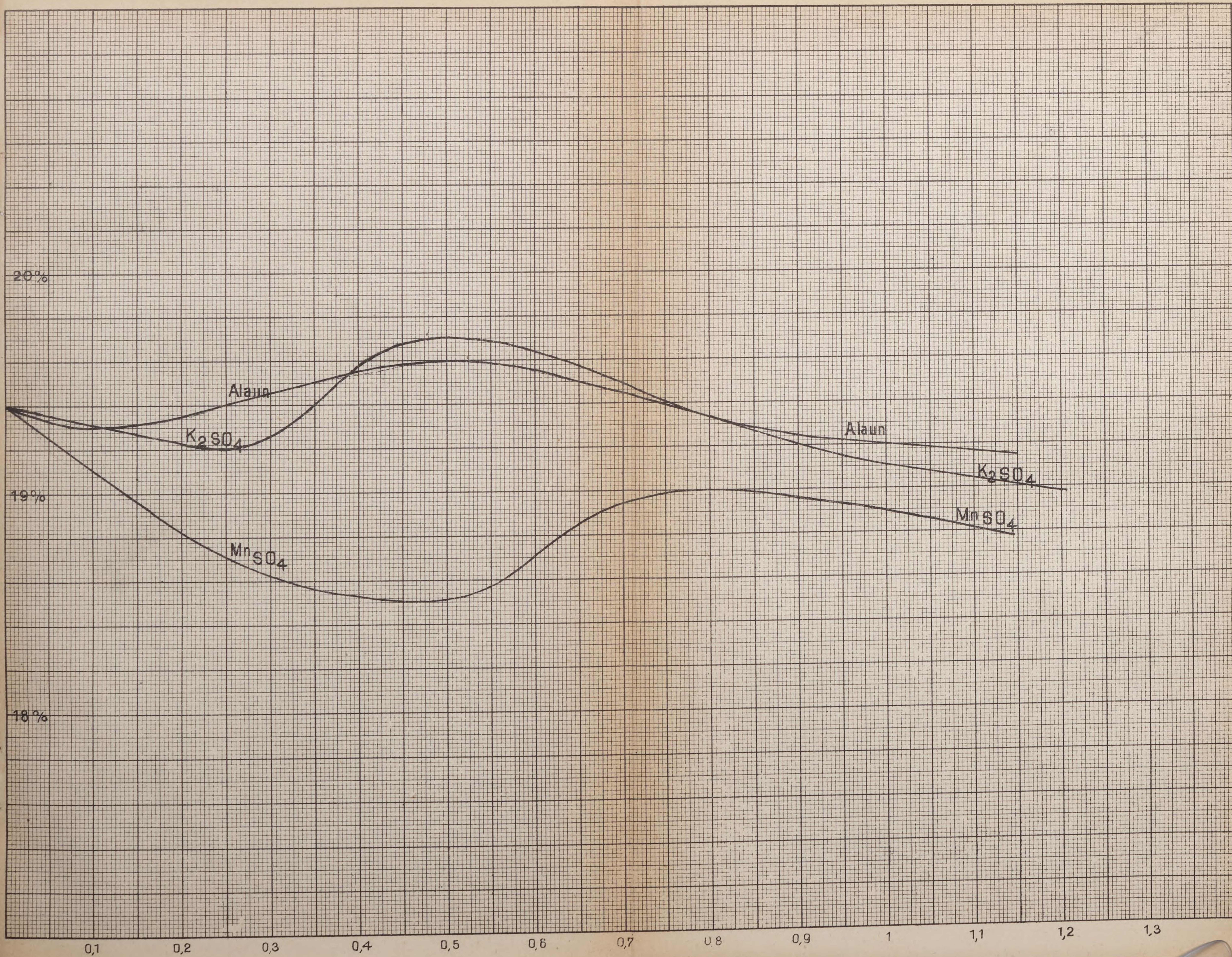


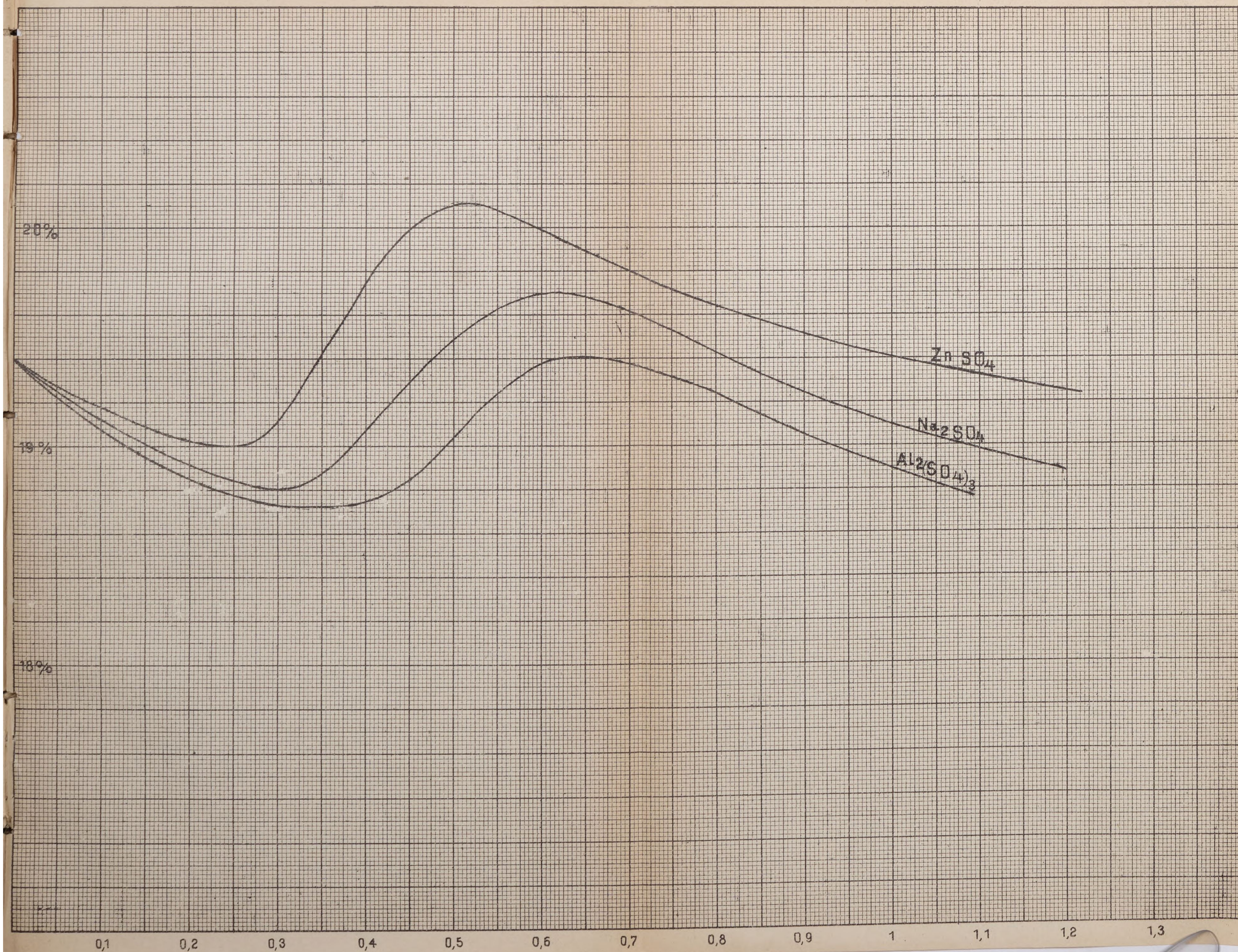
Vorliegende Untersuchungen wurden im physikalischen Institute der Universität Rostock ausgeführt.

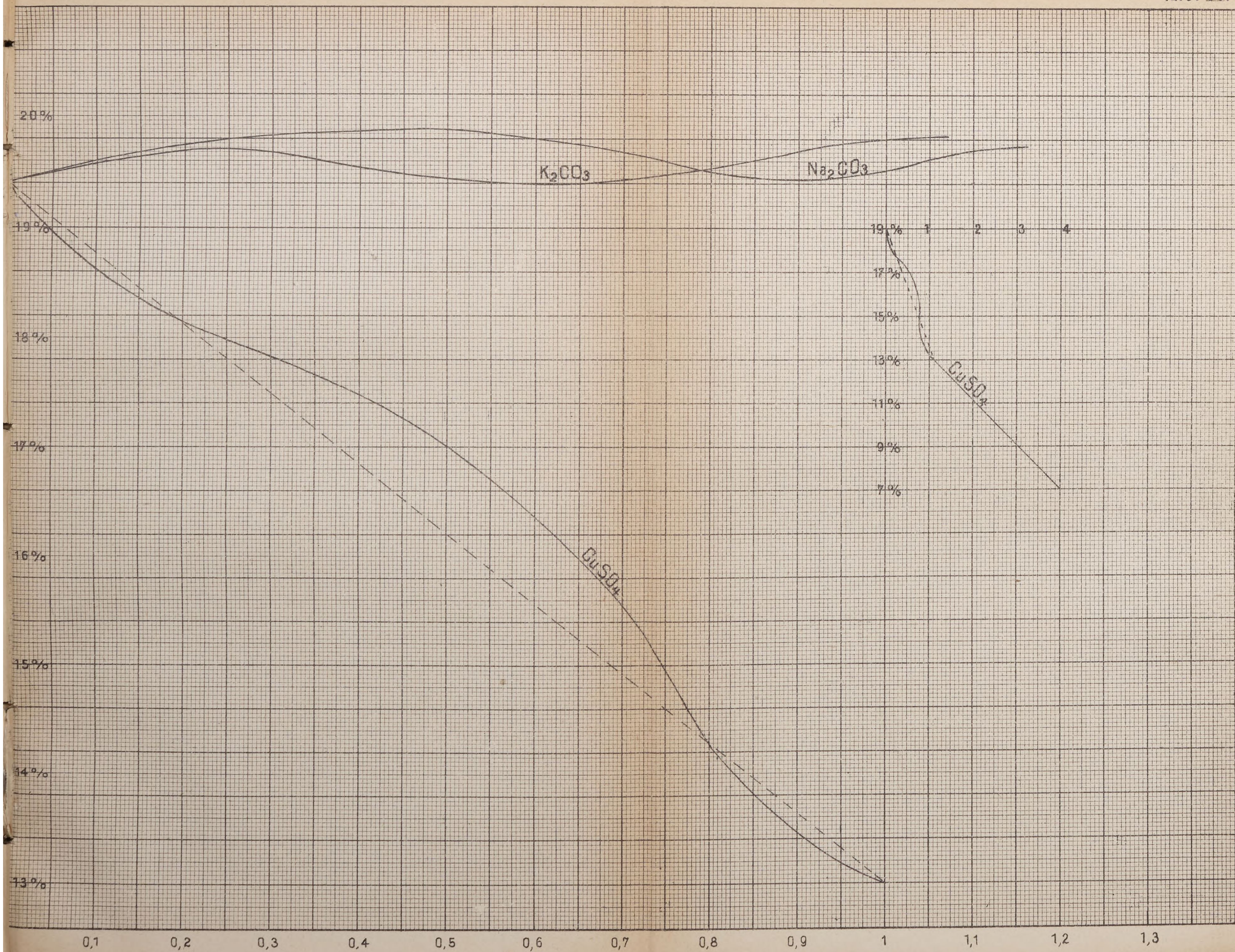
Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. phil. et med. L. Matthiessen, welcher mir mit der grössten Bereitwilligkeit und Liebenswürdigkeit den Raum und die Mittel zur Verfügung stellte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

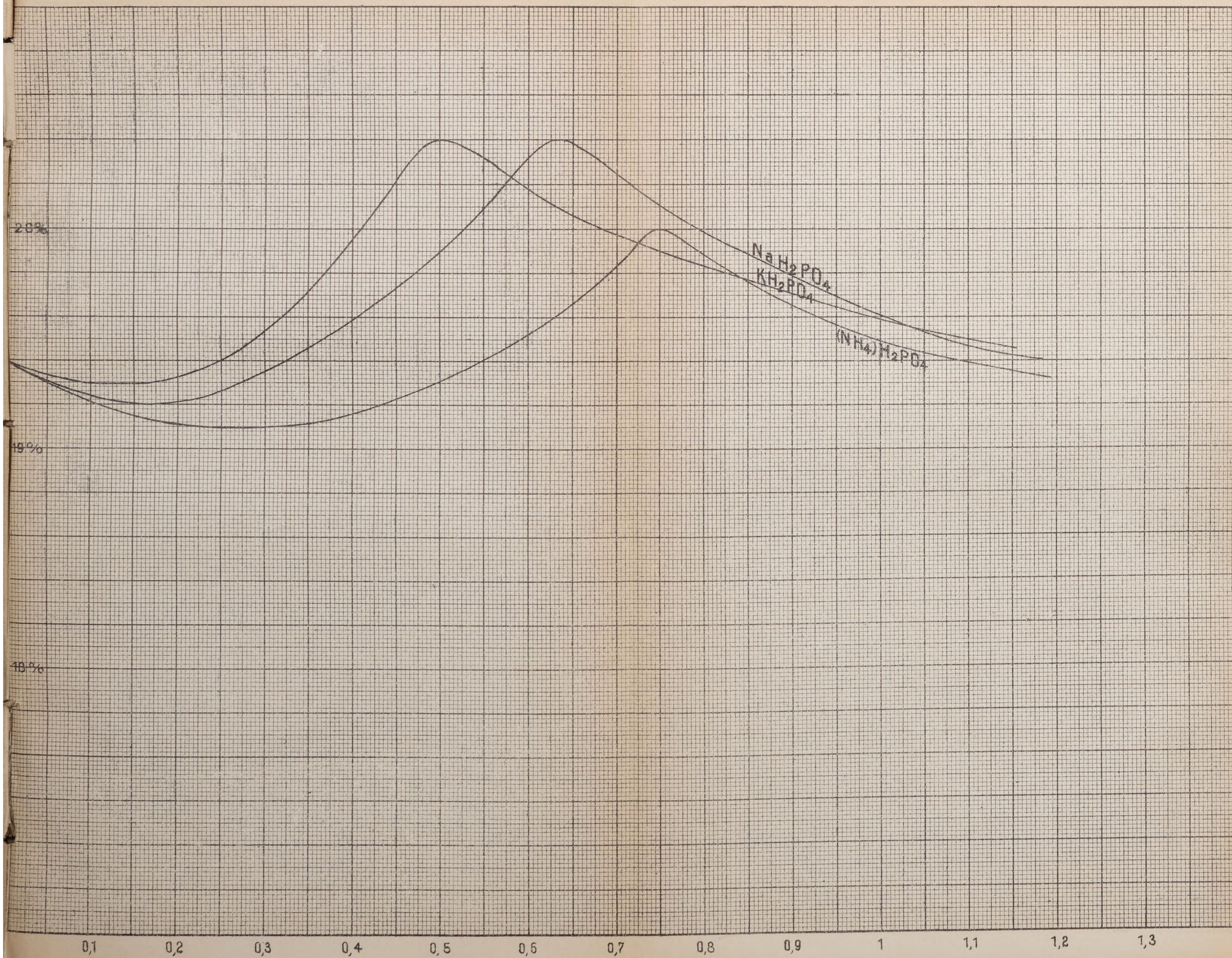


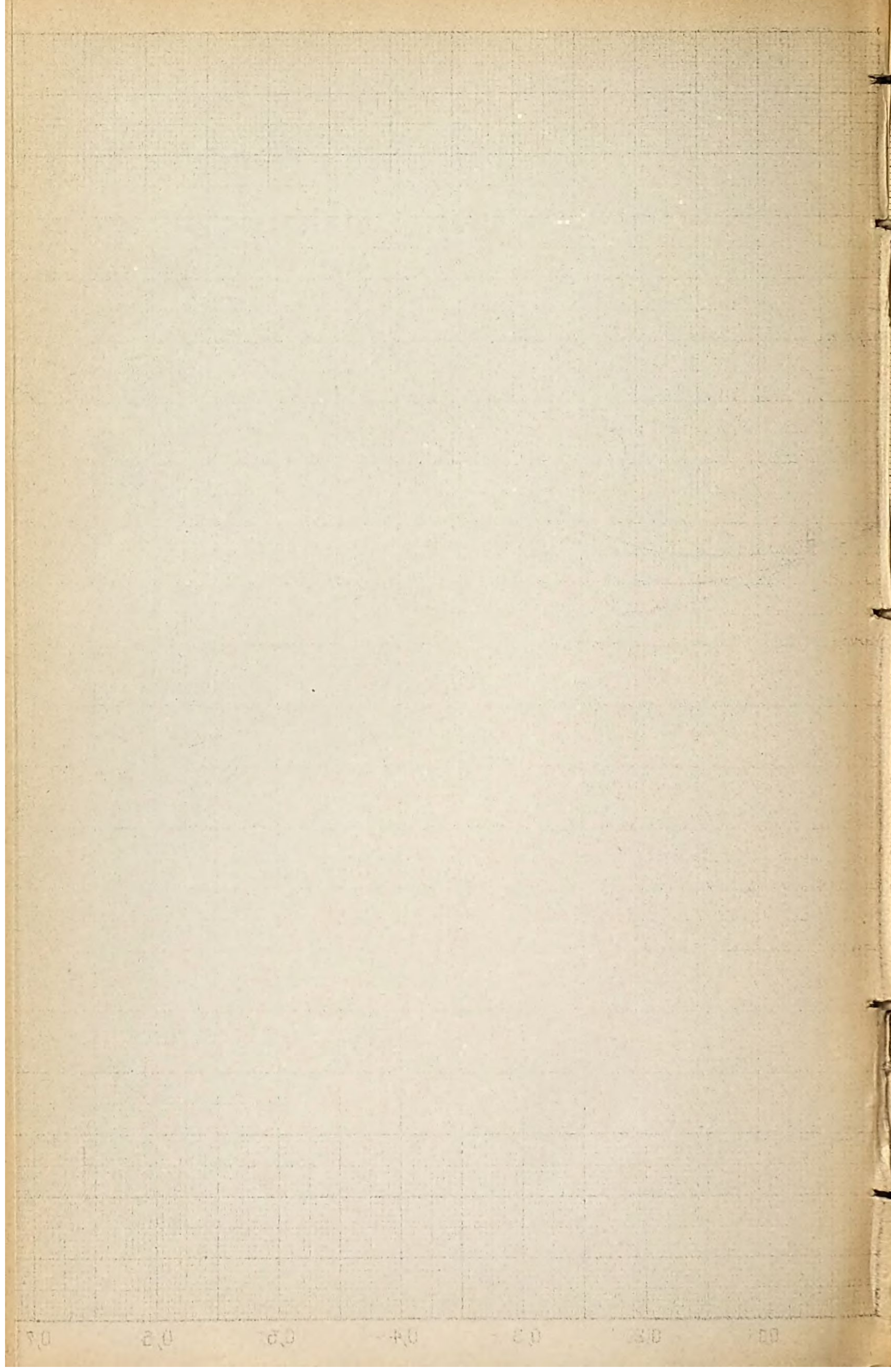


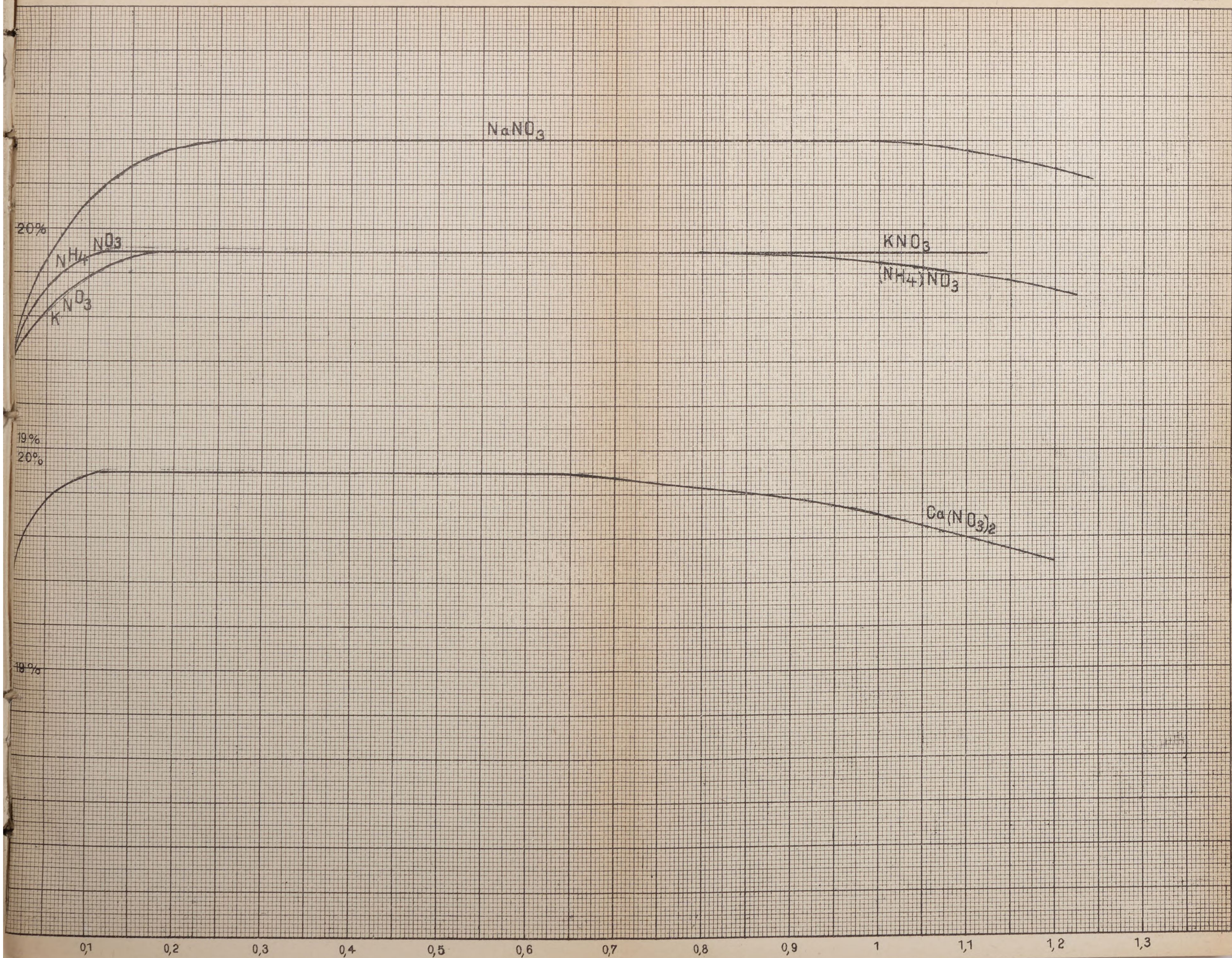


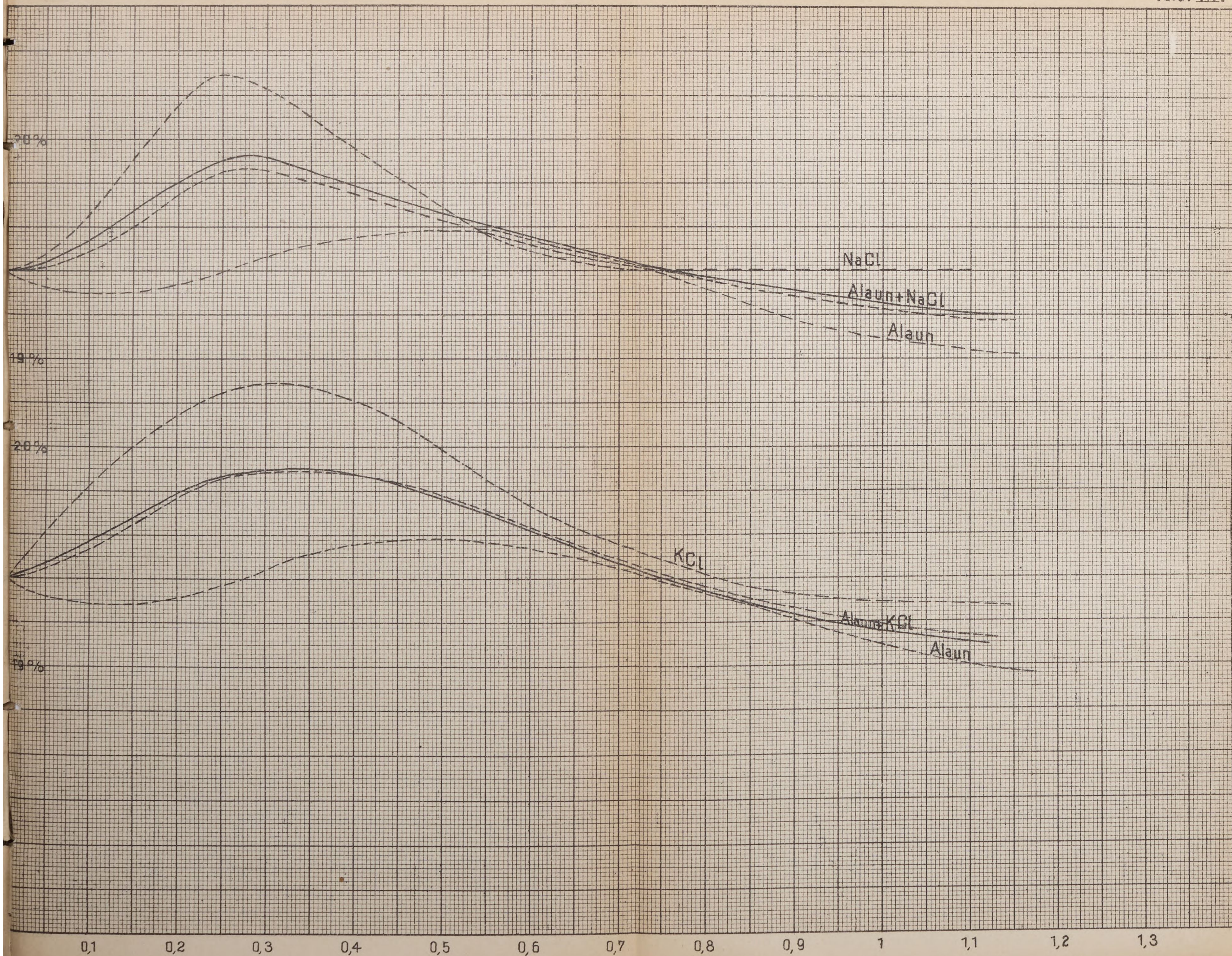












20%

19%

20%

19%

Alaun + Na_2SO_4

Alaun

Na_2SO_4

Alaun + Na_2SO_4

Alaun + MnSO_4

Alaun

MnSO_4

0,1

0,2

0,3

0,4

0,5

0,6

0,7

0,8

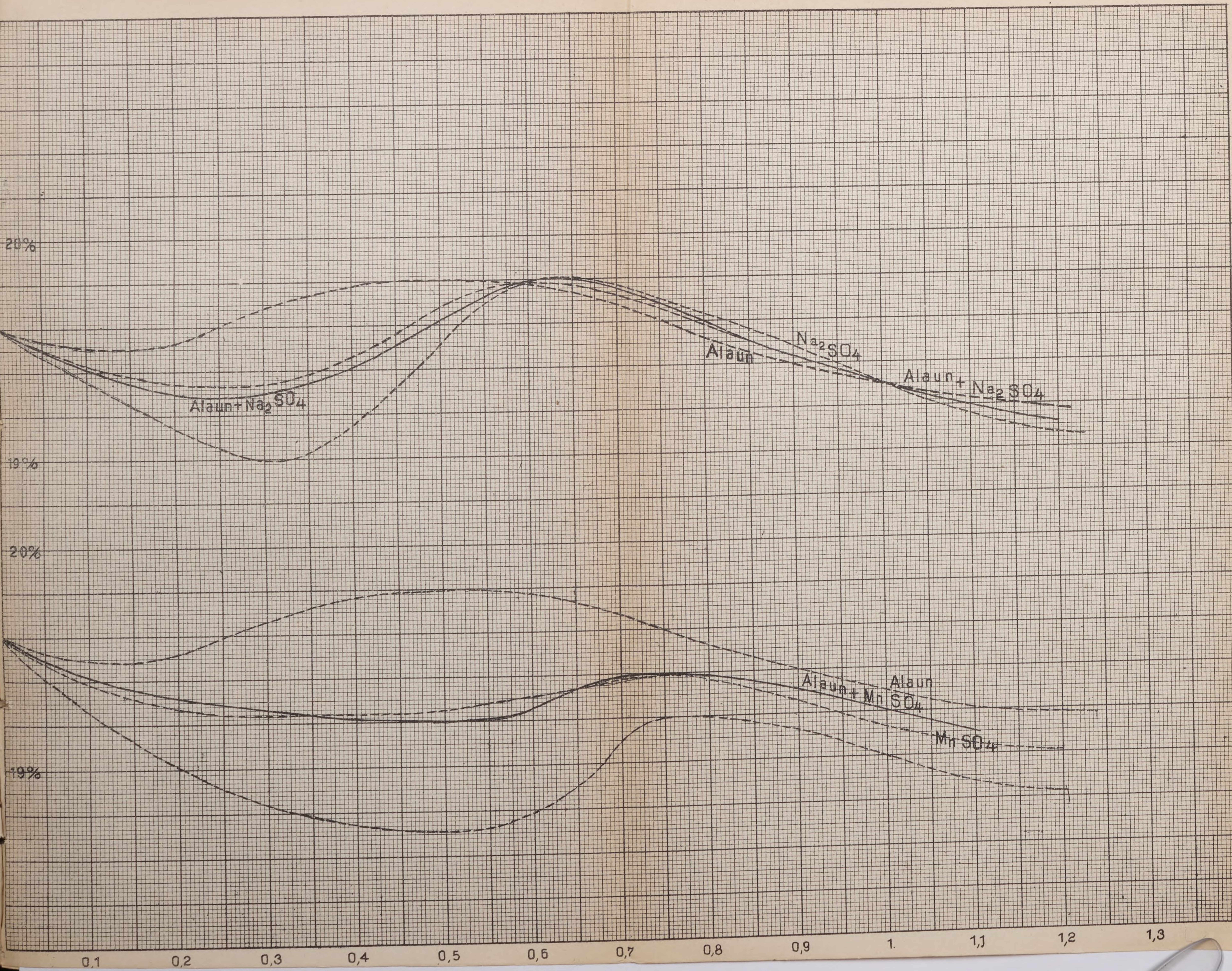
0,9

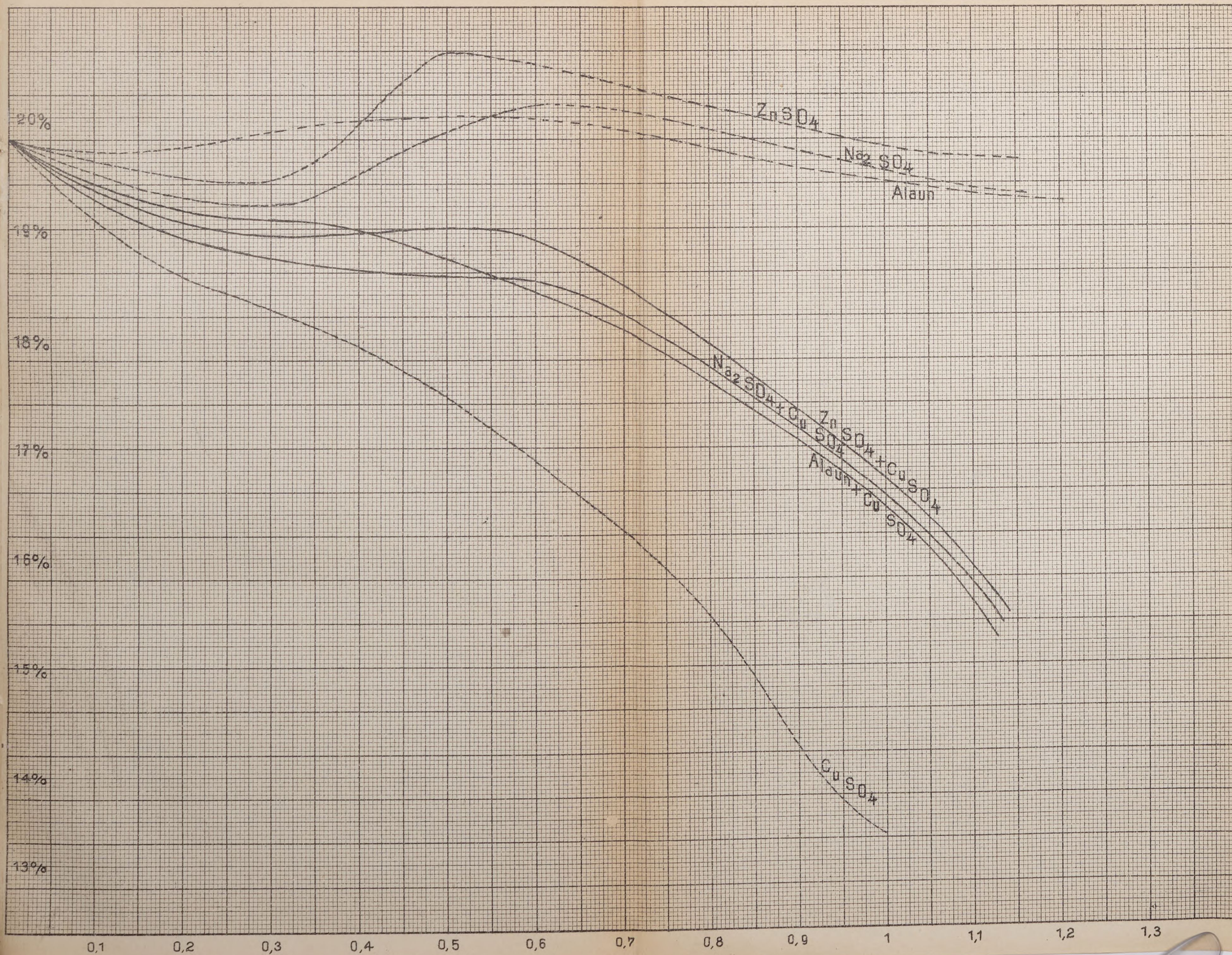
1.

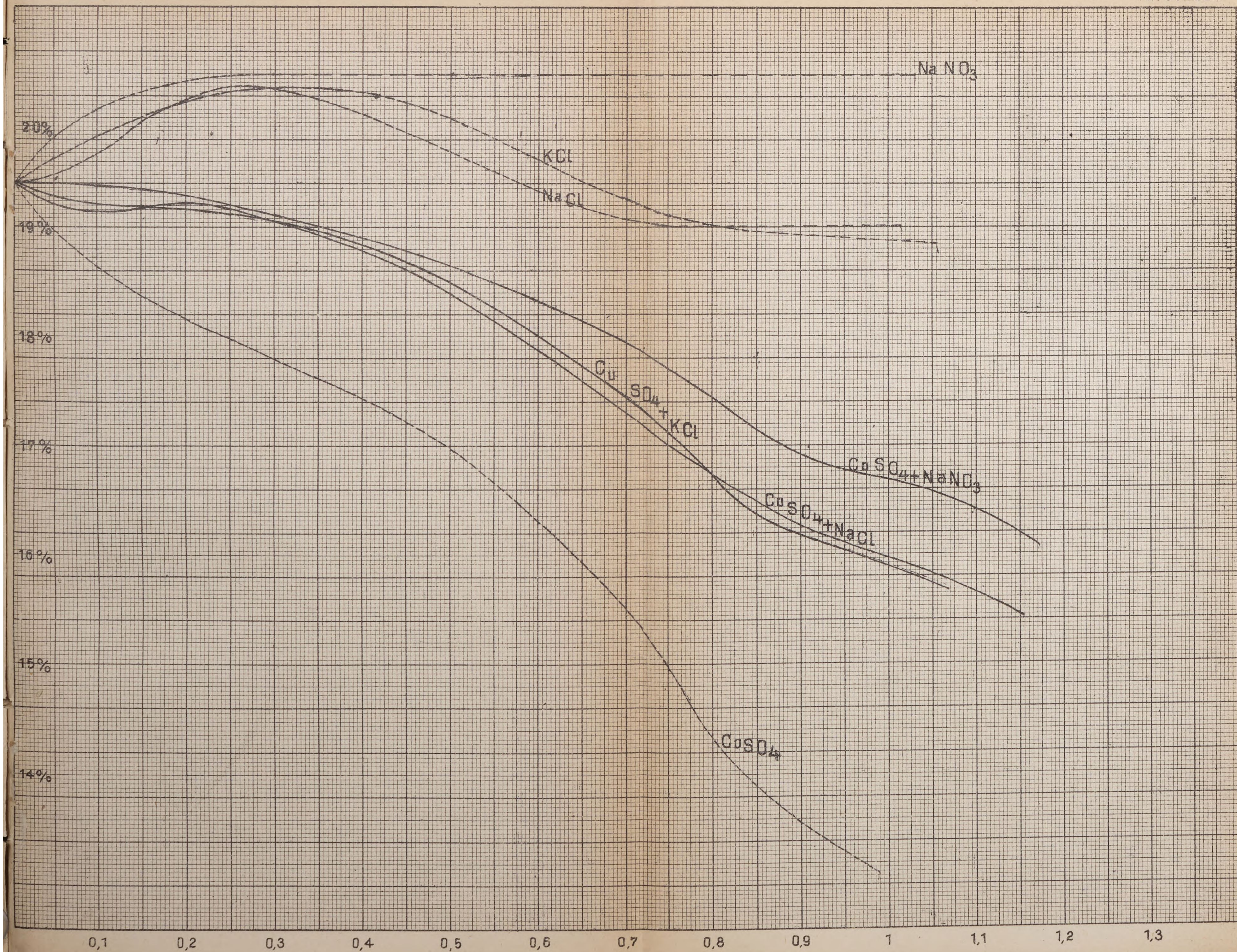
1,1

1,2

1,3







Weil, Theodor

Ueber die Diathermansie verdünnter Salzlösungen

1895

Diss.chem. 31-78/83#Beibd.81

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11587255-5